

Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA, CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA

TESIS DOCTORAL:

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CELULARES RETARDANTES DE LLAMA LIBRES DE HALÓGENOS BASADOS EN POLIOLEFINAS

Silvia Román Lorza Valladolid, Febrero 2010



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA, CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA

TESIS DOCTORAL:

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CELULARES RETARDANTES DE LLAMA LIBRES DE HALÓGENOS BASADOS EN POLIOLEFINAS

Presentada por Silvia Román Lorza para optar al grado de Doctora por la Universidad de Valladolid

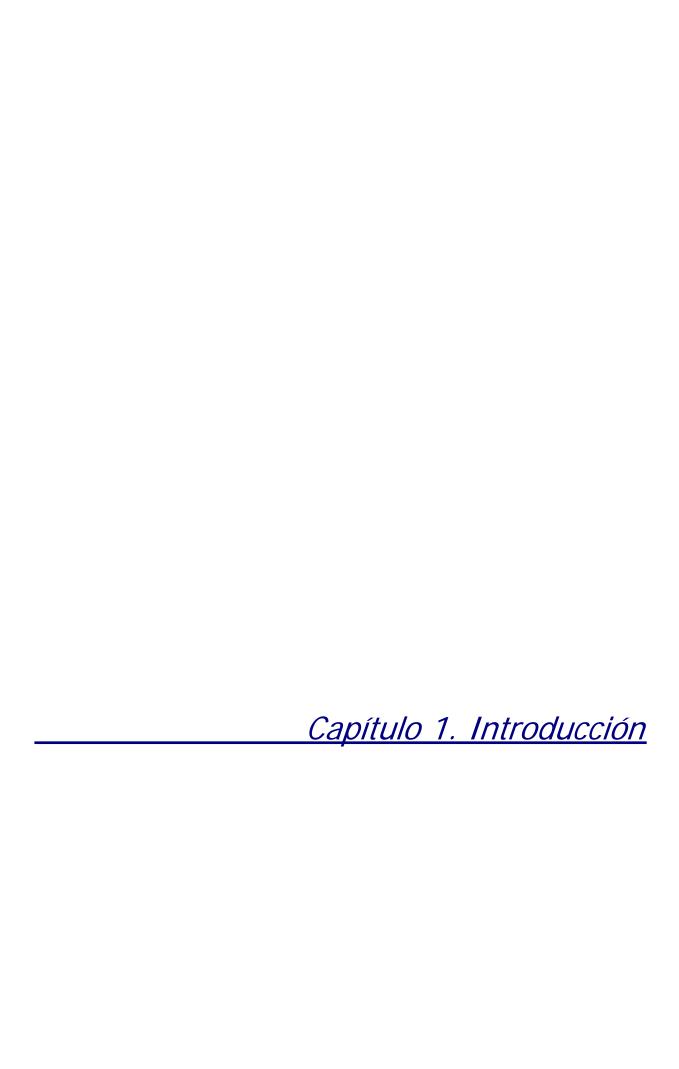
> Dirigida por: José Antonio de Saja Sáez Miguel Ángel Rodríguez Pérez

Ín	ndice general	i
1.	Capítulo 1. Introducción	1
	1.1. Motivación de la tesis	3
	1.2. Objetivos de la tesis	5
	1.3. Estructura de la tesis	7
2.	Capítulo 2. Revisión de Conceptos y Estado del Arte	9
	2.1. Combustión de un polímero	12
	2.2. Mecanismos retardantes de llama	15
	2.3. Cargas minerales retardantes de llama para materiales compuestos de ba	se
	polimérica	19
	2.4. El hidróxido de aluminio (ATH)	21
	2.5. Los hidróxidos metálicos en la ignifugación de las poliolefinas	22
	2.6. Normativas vigentes que afectan a la inflamabilidad de los polímeros	25
	2.7. Espumas poliméricas con partículas sólidas en su composición	26
	2.8. Comportamiento a la llama de las espumas poliméricas	30
	2.9. Bibliografía	34
3.	•	-
	poliméricos retardantes de llama	39
	3.1. Formulación de materiales compuestos poliméricos	41
	3.1.1. Introducción	41
	3.1.2. Selección de componentes para materiales compuestos polimérico	s retardantes
	de llama	42
	3.2. Procesado de materiales compuestos poliméricos retardantes de llama	52
	3.2.1. Mezclador interno	52
	3.2.2. Extrusora de doble husillo co-rotante	53
	3.2.3. Compactado de la granza	55
	3.3. Formulaciones bajo estudio	57
	3.4. Técnicas experimentales de caracterización	58
	3.4.1. Técnicas de caracterización microscópica (SEM, FTIR)	58
	3.4.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	58
	3.4.1.2. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	59
	3.4.2. Técnicas de caracterización macroscópica (MFI, densidad, picnome	etría) 60
	3.4.2.1. Determinación del índice de fluidez (MFI)	60
	3.4.2.2. Densidad	60
	3.4.2.3. Picnometría (contenido de celdas abiertas)	61
	3.4.3. Técnicas de análisis térmico (TGA/DTG/SDTA, DSC)	62
	3.4.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA/DTG/SDTA)	62
	3.4.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	63

	3.4.4. Técnicas para la caracterización de las propiedades mecánicas	64
	3.4.4.1. Ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación	64
	3.4.4.2. Ensayos de tracción	64
	3.4.4.3. Ensayos de flexión a tres puntos	65
	3.4.4.4. Ensayos de resistencia al impacto Charpy	65
	3.4.4.5. Ensayos de determinación de la temperatura de flexión bajo carga	
	(HDT)	66
	3.4.4.6. Ensayos de dureza Shore A/D	67
	3.4.4.7. Ensayos de análisis térmico dinámico mecánico (DMTA)	67
	3.4.5. Técnicas de caracterización del comportamiento al fuego	70
	3.4.5.1. Determinación del índice de oxígeno (LOI)	70
	3.4.5.2. Bomba calorimétrica para la determinación del calor de combustión	71
	3.4.5.3. Cono calorimétrico	72
	3.5. Caracterización preliminar de materias primas y formulaciones bajo estudio	74
	3.5.1. Caracterización de las materias primas	74
	3.5.2. Caracterización de los materiales compuestos y los precursores sólidos	81
	3.6. Bibliografía	83
4.	Capítulo 4. Procesos de espumación y análisis de estructuras celulares	. 85
	4.1. Introducción	. 87
	4.2. Descripción técnica del proceso de espumación	. 88
	4.2.1. Espumación bajo presión de un pistón (alta presión) o método de moldeo	-
	compresión mejorado	. 88
	4.2.2. Espumación bajo presión de aire (baja presión)	. 91
	4.2.3. Espumación libre	. 93
	4.3. Relación de muestras y sus densidades	. 94
	4.4. Solubilidad y difusión de gases hinchantes en el polímero fundido	96
	4.5. Análisis de estructuras celulares	. 99
	4.5.1. Diferencias en la estructura celular derivadas del cambio en el tipo de pro	ceso
	de espumación	. 99
	4.5.2. Diferencias en la estructura celular derivadas del cambio en el grado de	
	expansión	106
	4.5.3. Diferencias en la estructura celular derivadas del cambio en la cantidad de	
	carga mineral	110
	4.5.4. Diferencias en la estructura celular derivadas del cambio en la cantidad de	
	agente espumante	
	4.5.5. Diferencias en la estructura celular derivadas de la ausencia/presencia de	
	compatibilizante carga-polímero en las muestras	
	4.6. Rango de estructuras celulares de los materiales obtenidos	
	4.7. Bibliografia	124

5 .	Comportamiento mecánico de materiales compuestos poliméricos retardantes de				
	Ilama con estructura sólida y celular	5			
	5.1. Introducción	7			
	5.2. Comportamiento mecánico de los materiales en base polietileno de baja densidad				
	(LDPE)	3			
	5.2.1. Comportamiento a tracción	3			
	5.2.1.1. Predicción del módulo de elasticidad y el esfuerzo de fluencia según				
	diversos modelos semi-empíricos	7			
	5.2.2. Comportamiento en compresión a bajas velocidades de deformación 142	2			
	5.2.3. Comportamiento en ensayos de flexión a tres puntos	2			
	5.2.4. Caracterización del comportamiento a la fractura. Ensayos de impacto Charpy				
	5.2.5. Townserture de flevién hais corres (UDT)				
	5.2.5. Temperatura de flexión bajo carga (HDT)				
	5.2.6. Ensayos de dureza Shore D				
	5.3. Comportamiento mecánico de los materiales en base el copolímero de etileno y acetat				
	de vinilo (EVA)				
	5.3.1. Comportamiento a tracción	2			
	5.3.1.1. Predicción del módulo de elasticidad y el esfuerzo de fluencia según				
	diversos modelos semi-empíricos				
	5.3.2. Comportamiento en compresión a bajas velocidades de deformación 174				
	5.3.3. Ensayos de dureza Shore A				
	5.4. Análisis térmico dinámico mecánico (DMTA)				
	5.4.1. Ensayos de los materiales en base polietileno de baja densidad (LDPE) 183				
	5.4.1.1. Ensayos a temperatura ambiente				
	5.4.1.2. Ensayos en temperatura	}			
	5.4.2. Ensayos de los materiales en base el copolímero de etileno y acetato de vinilo				
	(EVA)	2			
	5.5. Bibliografía	6			
6.	Capítulo 6. Estabilidad térmica y propiedades retardantes de llama 197	7			
	6.1. Introducción)			
	6.2. Ensayos de estabilidad térmica (TGA/DTG/SDTA))			
	6.2.1. Estabilidad térmica en las muestras en base polietileno de baja densidad				
	(LDPE)				
	6.2.2. Estabilidad térmica en las muestras en base el copolímero de etileno y acetato				
	de vinilo (EVA))			
	6.3. Ensayos de cono calorimétrico	I			
	6.3.1. Resultados de los ensayos de cono calorimétrico	ļ			
	6.4. Determinación del índice de oxígeno (LOI)				
	6.5. Bibliografía				

7.	Capítulo 7. Conclusiones	233
	7.1. Introducción	
	7.2. Fabricación de los materiales sólidos	236
	7.3. Estructura celular	236
	7.4. Propiedades mecánicas	238
	7.5. Propiedades retardantes de llama	239
	7.6. Materiales resultantes de la investigación y sus aplicaciones	240



ĺn	di	<u></u>
///	ui	LE

1	1	Mativación de la	tania
1.	. 1.	Motivación de la	16515

- Objetivos de la tesis. Estructura de la tesis. *1.2.*
- *1.3.*

1.1. Motivación de la tesis.

El presente trabajo se encuadra dentro de una de las líneas de investigación del Laboratorio de Materiales Celulares (CELLMAT) del Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid, centrada en la fabricación y caracterización de materiales celulares de base polimérica con alta resistencia al fuego.

El trabajo de investigación del grupo CELLMAT abarca los campos de los materiales celulares y materiales compuestos, centrándose entre otros aspectos en la optimización de los métodos de fabricación de estos materiales, el análisis de las relaciones entre estructura y propiedades, el estudio de los mecanismos físicos que controlan cada propiedad, para finalmente proponer materiales con mejores propiedades, diseñados con vistas a cumplir los requerimientos impuestos por una aplicación final específica.

Esta línea de investigación se abre en el grupo en el año 2005, fecha de inicio de este trabajo, a raíz de los proyectos llevados a cabo para la empresa Alucoil de Miranda de Ebro, Burgos: "Apoyo al desarrollo de materiales de hidróxido de magnesio y polietileno para la fabricación de un material compuesto de alta resistencia al fuego" y "Asesoría para la fabricación mediante extrusión de materiales compuestos de alta resistencia al fuego basados en polietileno e hidróxidos metálicos u otros minerales retardantes de llama". Estos proyectos estaban orientados a la formulación de un material compuesto de base polimérica que formara el *core* de paneles sándwich que lograran alcanzar las clasificaciones más altas según la nueva normativa UNE-EN 13501-1 (Clasificación en función del comportamiento frente al fuego de los productos de construcción y elementos para la edificación) incorporada en nuestro país por el nuevo Código Técnico de Edificación aprobado en 2006. Este proyecto permitió generar un valioso conocimiento en el grupo acerca de los materiales compuestos poliméricos con altos contenidos de cargas minerales.

Dada la amplia experiencia de Cellmat en el estudio de los materiales celulares, nos planteamos el reto de conseguir generar estructuras celulares en materiales compuestos de base polimérica con altos contenidos de cargas minerales retardantes de llama. Los retardantes de llama aquí utilizados, los hidróxidos metálicos, son necesarios en un alto porcentaje de la formulación del material (en torno al 60% en peso), para obtener un buen retardo a la llama, lo cual incrementa notablemente la densidad final del producto así como el peso de las estructuras de las que forma parte en sus aplicaciones. En nuestra investigación demostraremos que mediante la generación de una estructura celular en el material sólido hemos sido capaces de reducir la densidad alrededor de un 50%, sin una pérdida significativa de sus propiedades mecánicas y de comportamiento al fuego.

En el ámbito académico, un estudio sistemático de este tipo de materiales no tiene presencia en la literatura actual, lo que posiblemente se debe a la dificultad técnica que supone la espumación de un material compuesto con matriz termoplástica no reticulada y con contenidos de carga mineral de hasta el 70% en peso. Esta dificultad técnica es debida, en una primera aproximación, a la limitación impuesta por la carga mineral a la expansión de la espuma, ya que las partículas sólidas modifican notablemente la reología de la mezcla y su capacidad para sufrir elevadas deformaciones en el estado fundido. Es una variable que introduce fenómenos sustancialmente diferentes a los ya conocidos en la espumación de polímeros, cuyas técnicas de fabricación y caracterización han sido ya ampliamente estudiadas y se conocen con un alto grado de profundidad.

De este modo, en este trabajo entroncan dos relevantes áreas del estudio de los materiales compuestos de base polimérica. Por una parte la ignifugación de polímeros, que estará centrada en la utilización de compuestos retardantes de llama libres de halógenos, y por otra, la generación de estructuras celulares mediante diversas técnicas de espumación basadas en el uso de agentes espumantes químicos. Es por ello que nuestra investigación fue dirigida por un lado hacia el estudio del efecto de la presencia en elevadas proporciones de compuestos retardantes de llama sobre la espumación de materiales poliméricos y por otro hacia la búsqueda de las técnicas más adecuadas para conseguir mejores estructuras celulares que den lugar a unas relaciones óptimas entre estructura y propiedades. Finalmente, una parte importante de la investigación se ha dedicado al estudio de composición/proceso/estructura/propiedades para este tipo de materiales multifásicos.

Conjuntamente con su valor académico, el diseño y fabricación de esta nueva clase de materiales celulares de baja densidad, alta resistencia al fuego, libres de halógenos y reciclables, tiene asimismo un alto valor desde el punto de vista técnico ya que son materiales con un alto potencial de introducción en diversas aplicaciones y sectores como por ejemplo construcción, transporte, electrónica y electricidad, pudiéndose conseguir excelentes clasificaciones de resistencia al fuego dentro de las nuevas normativas puestas en vigor en cada sector, y logrando a su vez la utilización de materiales no tóxicos para el medioambiente y la salud, manteniendo un buen equilibrio entre costes y propiedades del producto final.

1.2. Objetivos de la tesis.

Si hubiera de resumirse el propósito de este trabajo en un objetivo general este sería:

Fabricación y caracterización de materiales compuestos libres de halógenos de base poliolefínas no reticuladas, con estructura celular y altos contenidos de hidróxido de aluminio como retardante de llama.

Se hace a continuación un desglose de los distintos objetivos parciales, científicos, tecnológicos y medioambientales, que se han desarrollado en este trabajo de investigación.

Desde el punto de vista científico los objetivos son:

- 1. Selección de las materias primas óptimas para la fabricación de los materiales compuestos celulares y con propiedades de alta resistencia al fuego. Con la intención de llegar a la mayor cantidad de aplicaciones potenciales en los diversos sectores se escogieron como base polimérica las poliolefinas polietileno de baja densidad (LDPE) y un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA). Como carga mineral retardante de llama se escogió el hidróxido de aluminio (ATH) con el objetivo de crear un material libre de halógenos y de coste competitivo.
- 2. Procesado de los materiales sólidos seleccionados. Identificación de los parámetros críticos en su procesado tanto en lotes (mezclador interno) como en continuo (extrusora).
- Obtención de estructuras celulares en los materiales en base LDPE y EVA para contenidos variables de carga mineral, agente espumante y con variaciones en otros componentes de la formulación.
- 4. Estudio de las variaciones de la estructura celular con la variación de distintos componentes en las formulaciones a partir de diversas técnicas de caracterización como la microscopía electrónica de barrido (SEM), picnometría y técnicas de análisis de imagen.
- 5. Caracterización de las diversas propiedades mecánicas (compresión a bajas velocidades de deformación, tracción, flexión, dureza, entre otras), tanto de los materiales sólidos como de las espumas generadas. Estudio del cambio en las propiedades derivado de la reducción de la densidad mediante la espumación, así como del efecto de las cargas minerales, de variaciones en las formulaciones y de distintos métodos de espumación.

- 6. Caracterización de la estabilidad térmica y del comportamiento a la llama de los distintos materiales. Influencia de la estructura celular en el comportamiento de los materiales y estudio comparativo con los mismos materiales sólidos.
- 7. Finalmente, concluir cuál es el impacto que tiene sobre las diversas propiedades estudiadas la generación de distintos tipos de estructuras celulares en los materiales estudiados.

Desde el punto de vista tecnológico y con vistas a su aplicación industrial, los objetivos planteados son:

- 1. Estudio de la procesabilidad de materiales con altos contenidos de carga mineral.
- 2. Desarrollo de distintas técnicas de espumación de materiales compuestos con altos contenidos de carga mineral que den lugar a estructuras celulares mejoradas, cuyo impacto se vea reflejado en una mejora de las propiedades finales del producto.
- 3. Estudio de las relaciones estructura-propiedades para permitir una mejor comprensión de su comportamiento en cuanto a las propiedades térmicas, mecánicas y de comportamiento a la llama y que por tanto harán posible la localización de las potenciales aplicaciones de estos materiales en los distintos sectores industriales.
- 4. Obtención de materiales que pueden sustituir en multitud de aplicaciones a los polímeros sólidos utilizados en la actualidad, con una reducción tanto del peso como de los costes del producto final, y con el valor añadido de un excelente comportamiento al fuego, en contraposición a la alta inflamabilidad de los actuales materiales.
- 5. Fabricación de materiales más competitivos económicamente que puedan además acogerse a los nuevos códigos, normas y especificaciones reconocidas internacionalmente y puestas en vigor en los distintos sectores en el campo de la protección contra incendios.

El diseño de estos nuevos materiales también ha estado orientado a la consideración de ciertos aspectos favorables al medio ambiente, como son:

- Utilización de compuestos retardantes de llama no halogenados de tipo hidróxidos metálicos (concretamente el hidróxido de aluminio), cuyos productos de descomposición son respetuosos con el medio ambiente y no tóxicos.
- 2. Eliminación de los agentes reticulantes en la formulación de las espumas de base polimérica, de modo que los productos finales puedan ser reciclados.
- 3. Desarrollo de materiales que combinen la alta resistencia al fuego y buenas propiedades térmicas y mecánicas con una estructura celular interna, que permitirá tanto la reducción de peso y el ahorro de materias primas como ventajas medioambientales fundamentales frente a las soluciones actuales.

1.3. Estructura de la tesis.

Este trabajo se ha estructurado en siete capítulos con los siguientes contenidos:

Capítulo 1_ Introducción.

Este capítulo plantea la motivación del trabajo así como sus objetivos científicos, técnicos y medioambientales.

Capítulo 2_Revisión de conceptos y estado del Arte.

Se hace un recorrido por los estudios más relevantes en la literatura científica a nivel internacional en las materias relacionadas con el objeto de estudio, fundamentalmente en los campos de las espumas poliméricas y la ignifugación de polímeros.

Capítulo 3_Materiales.

En este capítulo se hace una descripción detallada de las técnicas experimentales utilizadas tanto para la fabricación como para la caracterización de los materiales bajo estudio. Se ofrece además una caracterización de los componentes utilizados en las formulaciones de estos materiales.

Capítulo 4_Fabricación de los materiales celulares

En primer lugar se presentan las técnicas de espumación utilizadas para la generación de estructuras celulares en los materiales descritos en el anterior capítulo. Estas técnicas incluyen la espumación libre (a presión atmosférica), espumación a bajas presiones (bajo presión de aire a altas temperaturas) y espumación a altas presiones (por la presión de un pistón en contacto con la muestra).

A continuación se realiza un estudio de las estructuras celulares obtenidas según diversas técnicas de caracterización (microscopía electrónica de barrido (SEM), picnometría y técnicas de análisis de imagen). El objetivo de este análisis será conocer los cambios en las estructuras celulares derivados de la variación de distintos parámetros para establecer posteriormente las relaciones estructura-propiedades de los materiales.

Capítulo 5_Propiedades mecánicas.

Se exponen aquí los resultados obtenidos de la caracterización de las propiedades mecánicas de los materiales bajo estudio según las diversas técnicas utilizadas. Estos ensayos mecánicos someten a los materiales a situaciones típicas en su potencial uso real con el fin de determinar los parámetros característicos de cada uno de ellos y su variación en función de las diferencias en la composición y estructura de los mismos. Los ensayos llevados a cabo comprenden la compresión a bajas velocidades de deformación, tracción, flexión a tres puntos, determinación

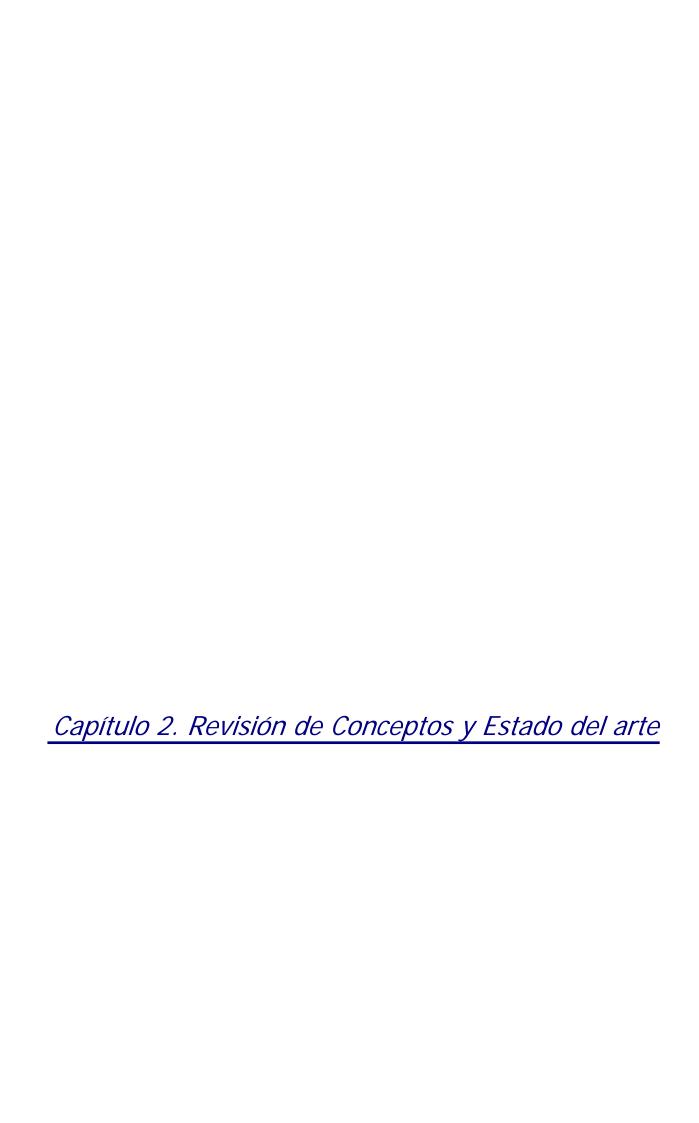
de la temperatura de flexión bajo carga, dureza, ensayos de impacto Charpy y análisis térmico mecánico dinámico (DMTA).

Capítulo 6_Propiedades de comportamiento a la llama.

Este apartado recoge los resultados obtenidos en la caracterización de la estabilidad térmica y comportamiento a la llama de los materiales bajo estudio. Para este fin, se han analizado tanto las muestras sólidas como las espumadas mediante análisis termogravimétrico (TGA/DTG) y análisis térmico diferencial simultáneo (SDTA) para estudiar su estabilidad térmica. Para determinar sus propiedades de retardo a la llama estos materiales han sido sometidos a ensayos de cono calorimétrico y determinación del índice de oxígeno (LOI). Se han determinado así los parámetros críticos más utilizados a la hora de establecer su comportamiento a la llama.

Capítulo 7_Conclusiones.

Se desglosan en esta parte los principales hallazgos realizados a lo largo del trabajo de investigación; también se plantean las potenciales aplicaciones de los materiales obtenidos en distintos sectores industriales, así como las futuras líneas de investigación que se abren a la vista de los resultados obtenidos.



Índice

Combustión de un polímero Mecanismos retardantes de llama Cargas minerales retardantes de llama para materiales compuestos de base polimérica El hidróxido de aluminio (ATH) Los hidróxidos metálicos en la ignifugación de poliolefinas

Los hidróxidos metálicos en la ignifugación de polioletinas Normativas vigentes que afectan a la inflamabilidad de los polímeros Espumas poliméricas con partículas sólidas en su composición Comportamiento a la llama de las espumas poliméricas Bibliografía El creciente mercado de los materiales compuestos de base polimérica incrementa la carga de fuego en los hogares, ambientes comerciales y transportes¹. Además, las políticas de reducción de costes son ventajosas en muchos aspectos, pero favorecen el uso de los polímeros más económicos, que a su vez tienden a ser los más inflamables². Las normativas que regulan la inflamabilidad de los plásticos utilizados en los distintos sectores (construcción, equipamiento eléctrico y electrónico, automoción y aeronáutica, mobiliario,...) han originado un mercado mundial anual de decenas de billones de euros de plásticos retardantes de llama³.

Las designaciones estándar retardante de llama, resistente a la llama o resistente a la ignición, tal y como se aplica a estos plásticos, se refiere típicamente a la tendencia de una pequeña muestra de material a soportar una breve exposición a una llama sin continuar quemándose. La resistencia a la llama o a la ignición es un nivel bajo de seguridad contra el fuego que es intrínseco a los polímeros resistentes al calor, pero que puede ser alcanzada en los polímeros de uso habitual añadiendo compuestos retardantes de llama. El incentivo económico de añadir retardantes de llama a los polímeros de uso habitual para pasar los requerimientos de inflamabilidad ha centrado la investigación de la inflamabilidad de polímeros en las últimas décadas en los mecanismos y eficacia de los aditivos retardantes de llama antes que en la inflamabilidad de los polímeros como una propiedad intrínseca del material. Esta tendencia en la investigación, combinada con el hecho de que la combustión de los sólidos es un proceso multifásico muy complejo, y a que los resultados de los ensayos de fuego dependen de los aparatos, condiciones de ensayo y geometría de las muestras, ha limitado la comprensión de la inflamabilidad de los polímeros a una naturaleza descriptiva y cualitativa. Sólo algunos grupos de investigación, entre los que destaca el programa de Materiales Resistentes al Fuego de la Federal Aviation Administration (FAA) del gobierno de los Estados Unidos, desarrollan y evalúan nuevos polímeros con una velocidad de liberación de calor extremadamente baja en fuegos^{4,5}.

Este capítulo revisa algunos de los fenómenos físicos y químicos involucrados tanto en la combustión de polímeros como en los diferentes mecanismos retardantes de llama implicados en los materiales compuestos de base polimérica. Nos fijaremos también en las normativas más recientes que afectan a los distintos sectores en lo que respecta a la inflamabilidad de los materiales en uso. Dentro ya del grupo de materiales bajo estudio en este trabajo (materiales compuestos retardantes de llama a base de hidróxidos metálicos y poliolefinas), se recordarán las modificaciones a las que da lugar la adición de altos contenidos de carga mineral a estos polímeros, haciendo hincapié en el aumento de la densidad del producto final y la pérdida de propiedades mecánicas, que hará imprescindible el uso de agentes compatibilizantes. Estos aditivos han de favorecer una buena interfase entre carga mineral y base polimérica que incremente su adhesión. Por último, se plantea como solución ventajosa la espumación de este tipo de materiales, y se revisan los trabajos centrados en el papel de las cargas minerales en las

espumas poliméricas, así como aquellos dedicados específicamente a la ignifugación de materiales poliméricos con estructuras celulares.

Combustión de un polímero.

Los gases y líquidos volátiles son pequeñas moléculas que se mantienen unidas por enlaces químicos débiles (<1kJ/kg). Estos compuestos volátiles forman espontáneamente mezclas combustibles con el aire, entrando fácilmente en ignición y quemándose a gran velocidad. Por otra parte, los polímeros son materiales macromoleculares unidos mediante fuerzas intermoleculares e intramoleculares, del mismo modo que los compuestos de bajo peso molecular, pero su temperatura de ebullición se puede considerar infinita, debido a su alto peso molecular. Consecuentemente, tanto los enlaces intermoleculares como los intramoleculares deben romperse para generar especies volátiles combustibles. Este proceso requiere un gran y continuado aporte de energía térmica (~ 2 MJ/kg) para que ocurra la ignición y una combustión sostenida.

La combustión con llama es un proceso físico y químico que tienen lugar en tres fases diferentes: la fase gaseosa, la mesofase y la fase condensada (líquido/sólido); se denomina mesofase a la interfase existente entre las fases condensada y gaseosa durante la combustión. La figura 2.1 muestra un diagrama esquemático de una muestra de polímero en combustión^{6,7}.

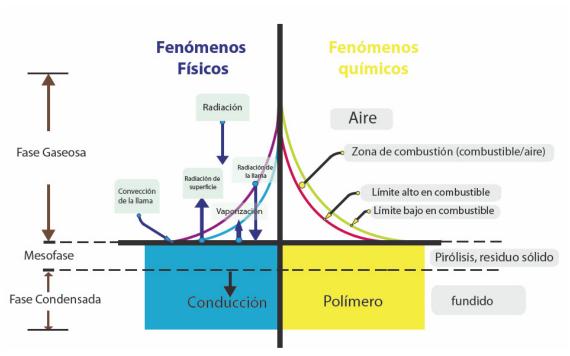


Figura 2.1. Procesos físicos y químicos en la combustión con llama de los polímeros.

Los procesos físicos se muestran a la izquierda de la figura, e incluyen el transporte de energía por radiación y convección entre la fase gaseosa (llama) y la mesofase; así como la pérdida de

energía desde la mesofase por transporte de masa (vaporización de los gases de la pirólisis) y conducción dentro del sólido. La generación de combustible es la que limita la combustión del polímero, y está gobernada principalmente por la velocidad a la que el calor y la masa son transportados hacia y desde el polímero, respectivamente.

Los procesos químicos se muestran en la parte derecha del diagrama, e incluyen la degradación térmica del polímero en una capa delgada de la superficie (mesofase) como consecuencia de los procesos físicos (transporte de energía), la mezcla de los productos volátiles de la pirólisis con el aire por difusión, y la combustión de la mezcla aire-combustible en una zona de combustión que produce energía radiante sobre un espectro de longitudes de onda que incluye el rango visible. La zona de combustión está limitada por una región alta en combustible en el interior, y una baja en combustible en el exterior. Incrementar la concentración de oxígeno en el ambiente incrementa el flujo de calor de la llama, bien por a una temperatura mayor de la llama o a un incremento en el volumen de la zona de combustión. La fase condensada (líquida y sólida) de los compuestos combustibles sólo se quemará si se genera una mezcla de aire y combustibles volátiles. Por lo tanto, los fenómenos que conducen a la ignición y a la liberación de calor son los de la fase gaseosa.

La degradación térmica que genera el combustible volátil ocurre en la mesofase (también conocida como zona de pirólisis). Se considera que en esta zona los procesos son anaeróbicos, es decir, tienen lugar en una atmósfera inerte. La distribución de temperatura en la superficie que se quema es principalmente una consecuencia del balance de energía pero la viscosidad, densidad y dimensión física de la mesofase están determinadas por el campo de temperatura y la química de la degradación térmica. Para materiales que degradan térmicamente con la formación de un sólido carbonizado (caso de los materiales compuestos poliméricos con cargas minerales), la viscosidad de la mesofase es mayor que la del fundido^{8,9} (figura 2.2).

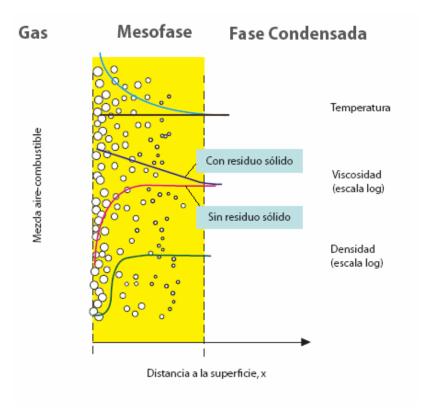


Figura 2.2. Perfiles de temperatura, viscosidad y densidad durante la combustión en la mesofase.

La figura 2.3 muestra la fenomenología de la combustión del polímero e ilustra la compleja naturaleza de la combustión con llama de la fase condensada. La secuencia de acontecimientos para una combustión autosostenida involucra la aplicación del suficiente calor para degradar térmicamente el polímero sólido en especies volátiles combustibles de bajo peso molecular y posiblemente a un carbonizado sólido no volátil, dependiendo de la composición del material. La mezcla de los productos volátiles de la degradación térmica con el oxígeno de la atmósfera y la ignición de esta mezcla de aire y combustible da lugar a la combustión con llama. La combustión con llama produce energía térmica en proporción al calor de combustión de los productos volátiles de la degradación térmica y a una velocidad que está controlada por la velocidad de generación de combustible. La mayoría de la energía de combustión de la llama se pierde en el ambiente, pero una fracción vuelve a la superficie del polímero por convección y radiación. Si la realimentación de la energía térmica de la llama a la superficie del polímero es suficiente para generar gases combustibles, la combustión con llama continuará cuando la fuente de ignición se haya retirado y esta combustión será autosostenida.

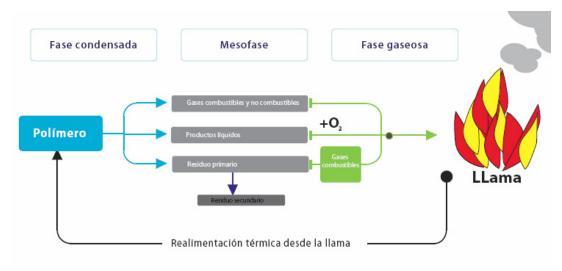


Figura 2.3. Fenomenología de la combustión de un polímero.

El residuo carbonizado es la fracción de masa que perdura después de la combustión del polímero. La generación de este carbonizado compite con las reacciones que generan las especies volátiles combustibles, por lo que reduce la cantidad de combustible disponible en un fuego. Además, actúa como una barrera para la transferencia de calor y masa, reduciendo la velocidad de liberación de calor (HRR).

La velocidad a la que el calor es transportado y almacenado en la fase condensada es de fundamental importancia porque estos procesos determinan el tiempo de ignición y la velocidad de combustión de los polímeros¹⁰. El producto de la conductividad térmica, la densidad del material y su capacidad calorífica se denomina inercia térmica, y determina, en buena medida, el comportamiento de los materiales compuestos poliméricos en combustión.

Mecanismos retardantes de llama.

Un retardante de llama debería inhibir o incluso suprimir el proceso de combustión. Dependiendo de su naturaleza, los retardantes de llama pueden actuar química y/o físicamente en las fases sólida, líquida o gaseosa. Su función es la de interferir con la combustión durante una determinada etapa del proceso, por ejemplo, durante el calentamiento, la descomposición, la ignición o la propagación de la llama. A continuación se describen las diferentes maneras en las que un retardante de llama puede actuar. A menudo éstas no ocurren de forma única, sino que deben ser consideradas como un complejo proceso en el que varias de ellas ocurren simultáneamente siendo una la dominante (por ejemplo, además de una reacción endotérmica, podemos encontrarnos con una dilución de la mezcla de gases inflamables debida a la formación de gases inertes)¹¹.

Acción física.

El proceso de combustión puede ser retrasado físicamente de diversas formas:

Por la formación de una capa protectora.

Los aditivos pueden formar, bajo un flujo de calor externo, una capa de baja conductividad térmica que reduzca el calor transferido desde la fuente de calor al material. Se reduce así la velocidad de degradación del polímero y disminuye la emisión de gases combustibles procedentes de la degradación del material capaces de alimentar la llama. Este es el principio del fenómeno de intumescencia. Los aditivos de fósforo actúan de una forma similar. Su pirólisis conduce a compuestos térmicamente estables, que forman una barrera protectora. El mismo mecanismo puede observarse utilizando aditivos basados en ácido bórico o boratos inorgánicos.

Por enfriamiento.

Las reacciones de degradación del aditivo pueden también jugar un papel en el balance energético de la combustión. El retardante de llama puede degradarse endotérmicamente, enfriando el material a una temperatura por debajo de la requerida para sostener el proceso de combustión. El hidróxido de aluminio (ATH) y el hidróxido de magnesio (MDH) actúan bajo este principio, y su eficiencia depende de la cantidad del mismo incorporada al polímero.

Por dilución.

La incorporación de sustancias inertes (cargas minerales como talco o carbonato de calcio) y otros aditivos que desprenden gases inertes en su descomposición, diluye el combustible en las fases sólida y gaseosa hasta el punto de no exceder el límite de ignición de la mezcla de gases.

Acción química.

Las reacciones químicas más significativas que interfieren con el proceso de combustión en las fases condensada y gaseosa son las siguientes.

Reacciones en la fase condensada.

Tienen lugar aquí dos tipos de reacción. En primer lugar, la descomposición del polímero puede acelerarse por la acción del retardante de llama, causando un flujo pronunciado del polímero y

así, su separación de la esfera de influencia de la llama, que se desprende o separa. En segundo lugar, el retardante de llama puede causar una capa carbonácea sobre la superficie del polímero. Esto puede ocurrir, por ejemplo, a través de la acción deshidratante del retardante de llama generando dobles enlaces en el polímero. Estos forman la capa carbonácea mediante procesos de entrecruzado y formación de anillos.

Reacciones en la fase gaseosa.

El mecanismo de radicales del proceso de combustión, que tiene lugar en la fase gaseosa, es interrumpido por el retardante de llama o sus productos de descomposición. Los procesos exotérmicos que ocurren en la llama se paran, el sistema se enfría, y el suministro de gases inflamables se reduce y finalmente se suprime completamente. En particular, los óxidos metálicos pueden actuar como inhibidores de la llama.

Los sistemas retardantes de llama pueden utilizarse solos o en asociación con otros sistemas (en ocasiones utilizando pequeñas cantidades de uno de ellos) para obtener un efecto sinérgico, es decir, que el efecto protector sea mayor que el asumido por la suma de los efectos separados de cada sistema. Algunos ejemplos son los sistemas fósforo-nitrógeno, halógeno-antimonio, bromo-cloro, bromo-fósforo, e intumescentes, entre otros.

Retardantes de llama para materiales compuestos de base polimérica.

En la bibliografía existen entre 150 y 200 compuestos retardantes de llama diferentes que se utilizan en la actualidad para mejorar el comportamiento al fuego de los materiales compuestos de base polimérica. Con diferencia, los retardantes de llama son el grupo de aditivos más utilizado en la industria del plástico (~27%)¹². El consumo de retardantes de llama en el mundo durante los últimos años y la previsión para los próximos se puede observar en la tabla 2.1.

Consumo de Retardantes de Llama (millones de dólares)				
	2001	2004	2007	Velocidad de crecimiento anual media, 2007-2012 (porcentaje)
Estados Unidos	627	844	1,126	2-3
Europa	610	920	1,256.2	3.6
Japón	371	457	537.5	1.8
China			572.5	6-7
Asia (otros)	>415	683	743.4	4-5
Total	2,023	2,904	4,235.6	3.7%

Tabla 2.1. Consumo de retardantes de llama en el mundo [SRI Consulting].

Los retardantes de llama pueden clasificarse como compuestos aditivos o reactivos. Los compuestos aditivos se mezclan con el polímero durante el procesado, pero no reaccionan químicamente con el polímero. La composición química de muchos de estos compuestos está basada en los siguientes elementos: antimonio, aluminio, boro, fósforo, bromo o cloro, confiriendo al material un alto grado de retardo a la llama. Se estima que alrededor del 90% de todos los compuestos aditivos están basados en estos elementos, fundamentalmente en forma de óxidos de antimonio, hidróxido de aluminio (ATH) y óxidos de boro. Otros compuestos son menos frecuentes, como aquellos que contienen bario, zinc, molibdeno o azufre. Muchos de estos aditivos se presentan en forma de sales metálicas hidratadas que descomponen endotérmicamente, reduciendo así la velocidad de liberación de calor del polímero. Algunos aditivos también liberan vapor de agua en su descomposición, diluyendo la concentración de gases inflamables liberada hacia la llama¹³.

Los retardantes de llama reactivos están principalmente basados en halógenos (cloro y bromo), fósforo y compuestos de melamina. Hasta hace unos años los compuestos de cloro y bromo eran los retardantes de llama más habituales, debido a su potencia para reducir la llama. Estos compuestos actúan liberando átomos reactivos de cloro y bromo en la llama, donde interrumpen las reacciones de oxidación de los volátiles inflamables. Sin embargo, en los últimos años los gobiernos han presionado a través de estrictas normativas para la restricción de su uso debido a los problemas de salud y medioambientales que ocasionan los gases tóxicos liberados por estos compuestos en su descomposición¹⁴.

La selección de un retardante de llama para un material compuesto de base polimérica está determinado por varios factores, incluyendo su coste, la compatibilidad química entre el retardante y la matriz polimérica, su temperatura de descomposición y su peso. Muchos

retardantes de llama minerales reducen las propiedades mecánicas de los polímeros. Este efecto adverso debe aminorarse con las introducción de un tratamiento superficial de las partículas minerales o la inclusión de un agente compatibilizante que procure una interacción química con la matriz polimérica.

Cargas minerales retardantes de llama para materiales compuestos de base polimérica.

Las cargas minerales retardantes de llama son compuestos no reactivos que se añaden al polímero durante su procesado con el fin de reducir la inflamabilidad del producto final. Las partículas deben estar uniformemente dispersadas en la matriz para asegurar unas buenas propiedades retardantes de llama en todo el material. La mayoría de los polímeros requieren una alta cantidad de estas cargas minerales para mostrar una mejoría apreciable en su comportamiento al fuego, con contenidos mínimos del 20% en peso, aunque de media se utilizan entre el 50-60% en peso de carga mineral. Las cargas minerales deben usarse con polímeros químicamente compatibles, pues de otra manera las propiedades mecánicas y su durabilidad en el ambiente pueden degradarse notablemente. Como se ha mencionado anteriormente, la compatibilidad química se puede conseguir mediante tratamientos superficiales o con la utilización de agentes compatibilizantes. Las cargas minerales pueden tener efectos nocivos sobre las propiedades como el incremento de la viscosidad, lo que dificulta el procesamiento. A pesar de estos problemas, las cargas minerales se utilizan a menudo debido a su bajo coste, su relativa facilidad para la adición a un gran rango de polímeros y su alta resistencia al fuego.

Es importante también señalar que las cargas minerales se suelen combinar con otros retardantes de llama (tales como compuestos de fósforo o halogenados) para lograr un alto grado de resistencia a la llama.

Hay dos tipos de cargas minerales retardantes de llama, las inertes y las activas, que se distinguen por su modo de acción.

Cargas minerales retardantes de llama inertes.

Las cargas minerales inertes reducen la inflamabilidad y la liberación de humos de los materiales compuestos poliméricos mediante varios mecanismos. El mecanismo dominante es la reducción de la carga de combustible por la dilución de la fracción de masa de material orgánico en el compuesto, debida a la adición de cargas no combustibles. El retardo de llama y la supresión de humos mediante este mecanismo sólo pueden lograrse cuando el contenido de polímero es reducido por una gran cantidad (entre 50-60%) de carga. Otro importante

mecanismo es la absorción de calor por la carga mineral, que reduce la velocidad de combustión de la matriz polimérica. Para que esto ocurra, la carga debe tener una mayor capacidad calorífica que la matriz. Otras cargas también reducen la inflamabilidad mediante la formación de una superficie aislante durante la combustión. Esta superficie reduce la velocidad de la conducción del calor al material que se encuentra por debajo, y por lo tanto ralentiza su descomposición. Por otro lado, esta capa también obstruye el flujo de combustibles volátiles del material hacia la llama, reduciendo asimismo la velocidad de descomposición 15,16.

Las cargas inertes usadas comúnmente en compuestos poliméricos son la sílice, el carbonato de calcio y negro de carbono. En pocos casos, se utilizan silicatos hidratados, como talco, yeso y sulfato de calcio.

Cargas minerales retardantes de llama activas.

Las cargas minerales activas son aditivos más efectivos que las cargas minerales inertes a la hora de reducir la inflamabilidad y el humo producido por los compuestos poliméricos. Las cargas minerales activas actúan como sumideros de calor diluyendo la fracción de masa de la matriz orgánica en el compuesto. Las cargas minerales también actúan en la fase condensada descomponiendo a temperaturas elevadas por medio de una reacción endotérmica que absorbe una cierta cantidad de calor, lo que tiene un efecto de enfriamiento que ralentiza la velocidad de descomposición de la matriz polimérica. La reacción de descomposición de la carga mineral también da lugar a gases inertes, tales como vapor de agua y dióxido de carbono, que difunden hacia la llama diluyendo la concentración de volátiles inflamables, radicales -H y -OH. Esta dilución reduce la temperatura de la llama lo que a su vez disminuye la velocidad de descomposición del material.

La temperatura de descomposición de la carga mineral es un factor crítico en su eficacia como retardante de llama. La temperatura de descomposición debe ser mayor que la temperatura de procesado de la matriz polimérica, pues de otra forma la carga descompondrá durante la fabricación del material compuesto. Por otra parte, la temperatura de descomposición de la carga debe estar por debajo de la pirólisis del polímero, que para muchas resinas utilizadas en materiales compuestos puede estar entre los 300 y los 450°C.

Existe un amplio rango de óxidos e hidróxidos metálicos que se utilizan como retardantes de llama activos, aunque el más común de ellos es el hidróxido de aluminio (ATH). También se recurre a otros tipos de óxidos, como óxidos de antimonio, hierro, molibdeno, magnesio y zinc. La capacidad de estos compuestos para suprimir la combustión y la formación de humo varía considerablemente, aunque la regla general es que su eficacia mejora al aumentar su concentración en la matriz polimérica. Al igual que con las cargas minerales inertes se necesitan

altos contenidos de carga (típicamente entre un 20 y un 60%) para lograr una reducción sustancial de la inflamabilidad. Los compuestos basados en nitrógeno son altamente efectivos como retardantes de llama, sin embargo estos aditivos no son muy utilizados en compuestos poliméricos.

El hidróxido de aluminio (ATH).

El hidróxido de aluminio es el retardante de llama activo más comúnmente utilizado en polímeros y compuestos poliméricos. La cantidad de ATH utilizada en el mercado actual es mayor que la suma del resto de los retardantes de llama. El ATH es el más extendido por varias razones, siendo las más notables su bajo coste, sus buenas propiedades retardantes de llama y porque sus productos de descomposición no son tóxicos.

El ATH es activo tanto en la fase gaseosa como en la fase condensada del proceso de combustión. El principal mecanismo en la fase condensada es la absorción de calor en su descomposición. El ATH descompone entre los 220 y los 400°C perdiendo alrededor de un 35% en peso mediante la reacción endotérmica:

$$2AI(OH)_3 + 1kJ/q \rightarrow AI_2O_3 + 3H_2O.$$

Esta es una reacción altamente endotérmica que absorbe alrededor de 1kJ de calor por gramo de ATH. El principal pico endotérmico de la reacción ocurre alrededor de los 300°C, lo que significa que la reacción está absorbiendo la mayor parte del calor a una temperatura a la que la mayoría de los polímeros utilizados en los materiales compuestos no ha descompuesto. Otro aspecto importante de la reacción es la formación de vapor de agua a partir de los grupos hidroxilo (-OH) unidos al aluminio. Esta agua es liberada hacia la llama diluyendo la concentración de los gases inflamables liberados por la matriz polimérica y restringiendo el acceso del oxígeno a la superficie del compuesto¹⁷. Un beneficio añadido de esta reacción de descomposición es que no produce gases tóxicos ni corrosivos como otros retardantes de la llama (e.g. halogenados)^{18,19}.

El ATH también opera en la fase condensada como un sumidero de calor que amplia el tiempo necesario para la matriz polimérica para alcanzar su temperatura de descomposición. El ATH tiene una mayor capacidad calorífica que la mayoría de los polímeros, permitiéndole absorber calor y creando un efecto de enfriamiento en el polímero. La formación de alúmina (Al₂O₃) en la reacción de descomposición del ATH puede también mejorar el retardo a la llama mediante la producción de una capa aislante en el polímero, aunque se necesita una gran cantidad de ATH para formar una capa de óxido de aluminio con la consistencia y espesor necesarios para actuar como barrera térmica.

La eficacia del ATH como retardante de llama ha sido evaluada en variedad de escenarios de fuego y tipos de polímero, entre ellos PVC, EPR, EPDM, EVA, LDPE, LLDPE o HDPE, fundamentalmente en aplicaciones tales como cables, conducciones, tuberías, adhesivos, laminados para construcción o aislantes²⁰.

Los hidróxidos metálicos en la ignifugación de poliolefinas.

Los retardantes de llama utilizados en poliolefinas son casi exclusivamente del tipo aditivo. Los retardantes de llama reactivos no pueden utilizarse en cantidades mayores del 5% en peso sin causar una modificación notable de las propiedades del polímero. Antes era habitual el uso de las poliolefinas con retardantes de llama como parafinas cloradas y el trióxido de antimonio; también eran frecuentemente formulaciones en las que se añadía PVC o polietileno clorado. Otros compuestos que se han utilizado en la ignifugación de poliolefinas son el hexabromociclododecano, compuestos bromados aromáticos, sus correspondientes éteres, y el tetrabromobisfenol A o el bis-dibromopropiléter. Los compuestos de fósforo, por su parte, no han sido muy utilizados en poliolefinas, debido principalmente a su pobre compatibilidad y a su alto precio²¹. Sin duda, las nuevas normativas y la tendencia general del mercado ha potenciado el uso de cargas minerales como los principales retardantes de llama de las poliolefinas. A continuación se repasan algunos de los trabajos más relevantes en esta materia de los últimos años.

Debido a su relativa baja temperatura de descomposición, el uso del hidróxido de aluminio está limitado a polímeros con una baja temperatura de procesado, como el EVA y el LDPE. Su efectividad como retardante de llama ha sido ampliamente estudiada en estos polímeros. Hornsby et al.^{22,23} han probado tanto la acción del ATH como del hidróxido de magnesio (MDH) en EVA y LDPE, encontrando que ambos retardantes, utilizados a niveles de carga del 60% en peso, proporcionan una notable reducción del pico de la velocidad de liberación de calor (HRR) y de la liberación de humos. Otros grupos como los de Camino²⁴ en Italia o Delfosse²⁵ en Francia han prestado atención a estas mezclas, centrándose principalmente en los resultados obtenidos, para diferentes contenidos de carga mineral, en medidas de análisis termogravimétrico (TGA), cono calorimétrico e índice de oxígeno. Otros, como Hull et al.²⁶ han centrado su trabajo en la investigación de las diferencias encontradas en los resultados obtenidos mediante las diversas técnicas utilizadas, haciendo hincapié en la importancia del tamaño de la muestra en la producción de la capa de carbonizado, el acceso del oxígeno a la muestra en combustión o a la capacidad de la liberación de volátiles. A este respecto, citar el trabajo de Staggs²⁷ sobre el transporte de masa y calor durante el desarrollo de la capa de carbonizado en los procesos de difusión que gobiernan la combustión de los polímeros, dando las claves para una adecuada modelización de los mismos.

Además de los fenómenos relacionados con el comportamiento a la llama de las mezclas de poliolefinas con hidróxidos metálicos, otros trabajos se han centrado en el estudio de la modificación de las propiedades mecánicas introducidas por las cargas minerales en el compuesto final, y la importancia de una buena compatibilización de carga y polímero, lograda bien mediante recubrimiento de las cargas o por la adición de un agente compatibilizante. Un trabajo de referencia en este sentido es el de los autores Hippi et al.²⁸, que estudia la adhesión carga-polímero a través de distintas cargas funcionalizadas con ácido esteárico, ácido acrílico, anhídrido maleico y otros. Los resultados indican notables mejoras en las propiedades mecánicas, tanto de rigidez como de dureza, al mismo tiempo que se observan mejoras en la inflamabilidad de los compuestos compatibilizados en los ensayos de cono calorimétrico. Wang et al.²⁹ estudian los efectos del polietileno injertado con DBM (dibutil maleato) en las propiedades mecánicas de mezclas de hidróxido de magnesio y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), observando incrementos tanto de la resistencia a la tracción como de la deformación de rotura de las mezclas compatibilizadas.

El tamaño y la morfología de las cargas minerales introduce cambios tanto en la cristalización de algunos polímeros como en las propiedades mecánicas. Velasco et al.³⁰ han investigado la influencia de estos factores en mezclas de polipropileno con hidróxidos de aluminio y magnesio, encontrando que ambas cargas actúan como agentes nucleantes en la formación de la fase cristalina del polímero. El trabajo de Nachtigall et al.³¹ comprueba que tamaños de partícula mayores en el ATH conduce a un empeoramiento en la resistencia a la tracción aunque se obtienen mejores propiedades retardantes de llama en mezclas con polipropileno.

Se ha comentado en un apartado anterior que es habitual el uso de los hidróxidos metálicos junto con otros aditivos y cargas minerales que producen un efecto sinérgico en el retardo a la llama del material compuesto final. Qu et al.³² han estudiado el efecto sinérgico del grafito expandible con mezclas de poliolefinas y retardantes de llama no halogenados, observando un incremento en el índice de oxígeno (LOI), así como una mejora en la supresión de los humos en la combustión con la adición de borato de zinc, sílice o hidrotalcita^{33,34}. La estabilidad térmica medida en TGA y DTA también se ve beneficiada por estos compuestos, que incrementan la temperatura de degradación termo-oxidativa de las muestras. Hornsby et al.³⁵ miden el efecto de los aditivos de zinc en la inflamabilidad y emisión de humos de mezclas de EVA con ATH. La sustitución de un 5-10% del ATH o el MDH en la mezcla por estos aditivos, mejora el comportamiento al fuego y la emisión de humos. El talco ha sido un compuesto ampliamente estudiado en mezclas PO/HFFR (polyolefin/halogen free fire retardant), ya que su morfología laminar lo convierte durante la combustión en un laberinto tanto para los volátiles que ascienden hacia la fase gaseosa como para el oxígeno que penetra en la fase condensada, retrasando la combustión. El grupo de Clerc³⁶ ha estudiado estos compuestos encontrando una

mayor resistencia al fuego y estabilidad térmica en los compuestos que sustituyen un 15% de MDH por talco. Los efectos combinados del hidróxido de magnesio, borato de zinc y talco en EVA han sido investigados por Durin-France et al.³⁷, encontrando que los sistemas hidróxidotalco son los más favorables, teniendo, este efecto sinérgico del talco, un máximo a partir del cual, para mayores cantidades, el incremento de la conductividad originado por las partículas laminares del talco y la falta del agua de descomposición del MDH, provoca un empeoramiento en la resistencia al fuego del material. No hay que olvidar que también se ha atribuido un efecto sinérgico a las combinaciones de hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio, que según el trabajo de Beekman et al.³⁸, presentan juntos mejores valores del índice de oxígeno (LOI) que el ATH por separado en mezclas con EVA, comportamiento atribuido a una mejor distribución del agua liberada en su descomposición en un mayor rango de temperaturas.

Pero, de todas las cargas minerales a las que se ha atribuido un efecto sinérgico junto con los hidróxidos metálicos en compuestos poliméricos, no sólo en cuanto a su comportamiento al fuego, sino en la mejora de las propiedades mecánicas del producto final, las que han recibido más atención en los últimos años han sido las cargas de tamaño nanométrico o nanocargas. En los últimos años se han llevado ha cabo multitud de estudios en esta línea de investigación, presentando algunos de ellos mejoras espectaculares, mientras que otros resultados no son tan llamativos, e incluso otros plantean efectos adversos en la incorporación de nanocargas a los sistemas PO/HFFR. El efecto sinérgico atribuido a las nanocargas proviene fundamentalmente de su carácter laminar (fenómeno idéntico al ya comentado del talco), que reiteramos suponen un laberinto para volátiles y oxígeno durante la combustión. Este efecto es más pronunciado en los nanocompuestos debido a que el menor tamaño de estas partículas hace que el laberinto sea más intrincado. Sin embargo, uno de los retos de los nanocompuestos está en la exfoliación de los aglomerados de nanoarcillas hasta el tamaño nanométrico, hecho que no siempre se logra con un alto grado de fiabilidad. La mayoría de los trabajos muestran reducciones en el pico de la curva de velocidad de liberación de calor, así como un desplazamiento de la descomposición del polímero a temperaturas mayores. Los trabajos más relevantes están basados en compuestos a base de montmorillonita y similares junto con EVA, PE o mezclas de ellos^{39,40,41,42,43,44 y 45}, así como en nanotubos de carbono con EVA⁴⁶ o PP⁴⁷.

Por último, recientes trabajos de investigación se dirigen a la utilización de nanopartículas de estos hidróxidos metálicos como una forma de aunar los efectos retardantes de llama con el efecto de partículas de tamaño nanométrico. A este respecto hay que señalar los trabajos de Qiu et al.⁴⁸ y de López-Cuesta et al.⁴⁹ en mezclas con EVA. Ambos trabajos reportan mejoras en los ensayos de estabilidad térmica, incrementos en los valores de LOI, así como la obtención de capas de carbonizado más compactas y resistentes.

Normativas vigentes que afectan a la inflamabilidad de los polímeros.

El mercado de retardantes de llama se ve afectado por las regulaciones de dos maneras distintas. En primer lugar, han aparecido normativas tanto nacionales como internacionales sobre la inflamabilidad de distintos productos utilizados en la construcción, transporte e industria eléctrica y electrónica, así como regulaciones para la seguridad contra el fuego. Estos requerimientos son cada vez más estrictos debido al incremento en el uso de materiales plásticos en todos los sectores. Pero además, las regulaciones gubernamentales también afectan a determinadas especies químicas consideradas nocivas para la salud y el medioambiente. Algunos compuestos retardantes de llama, tales como los compuestos halogenados y el trióxido de antimonio, se ven afectados por esta segunda causa.

Debido a que muchos retardantes de llama no contribuyen de otra manera útil a las propiedades de un producto (y a menudo comprometen otras funciones del mismo), su uso está casi enteramente dirigido por la legislación y las normativas industriales. De hecho, su crecimiento o merma en el mercado a menudo se ve más condicionado por las nuevas regulaciones que por su crecimiento en el mercado de uso final. Un conocimiento de las actuales regulaciones y de las potenciales nuevas, es un requisito importante para el éxito en este mercado. Las regulaciones nuevas principales que conciernen a los retardantes de llama en Europa incluyen:

REACH, la nueva regulación para productos químicos en la Unión Europea, puesta en vigor el 1 de junio de 2007. Bajo esta regulación la Agencia Europea de Sustancias y Productos Químicos requerirá a los productores la sustitución de algunas sustancias consideradas peligrosas por otras más seguras, o en caso de que no exista alternativa, planes de I+D dirigidos al desarrollo de sustitutos adecuados.

La directiva WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) en la Unión Europea requiere la separación de plásticos que contengan retardantes de llama basados en bromo antes de su reciclado desde diciembre de 2006.

La directiva RoHS (Restrictions of Hazardous Subtances) de la Unión Europea contiene una lista de sustancias que deben ser retiradas progresivamente en la producción de equipamiento eléctrico y electrónico del mercado europeo desde julio de 2006. En esta lista se incluye el retardante de llama decabromodifeniléter, utilizado frecuentemente en esta industria.

Los cables utilizados en la construcción deben cumplir la nueva directiva europea para productos de construcción ("Euroclases" EN 13501), que de manera adicional solicita ensayos

sobre propiedades de acidez, toxicidad y humos. Estos criterios han afectado negativamente al consumo de PVC y retardantes de llama halogenados, siendo los principales beneficiarios las poliolefinas y el hidróxido de aluminio (ATH).

Actualmente el negocio de retardantes de llama está altamente internacionalizado. El impacto de las regulaciones y normativas en un área geográfica tiene consecuencias en todo el mundo. Los fabricantes de productos acabados (como automóviles o materiales electrónicos), allá donde estén ubicados, deben cumplir las normativas de los países de destino de los productos que exportan. Es por esto que los fabricantes y proveedores (de resinas poliméricas, productores de retardantes de llama, etc.) deben cooperar para llegar a estos requerimientos. La elección final de muchos fabricantes, por claros motivos económicos tanto de producción como de distribución, es utilizar las formulaciones retardantes de llama que cumplan las regulaciones más exigentes con el fin de poder distribuir sus productos en cualquier región.

El manual de Jürgen Troitzsch⁵⁰ es quizá el mejor y más actualizado compendio de todas las normativas de los diferentes sectores en todas las regiones del mundo que afectan a la inflamabilidad de los materiales compuestos de base polimérica. En él se hace un estudio pormenorizado tanto de los ensayos dirigidos a la determinación de las propiedades relativas al comportamiento al fuego de los materiales, como de cada una de las normativas que afectan a los distintos sectores en cada país (construcción, transporte, ingeniería eléctrica, mobiliario, textiles,...).

Espumas poliméricas con partículas sólidas en su composición.

Los materiales celulares o espumas son estructuras de dos fases en las cuales un gas se ha dispersado a lo largo de una fase sólida continua. Estos materiales, amplían el rango de aplicación de los materiales sólidos de los que provienen debido a la ampliación del rango de valores de algunas propiedades físicas fundamentales, como son la densidad, el módulo de elasticidad, la conductividad térmica y la resistencia a la compresión⁵¹ (figura 2.4).

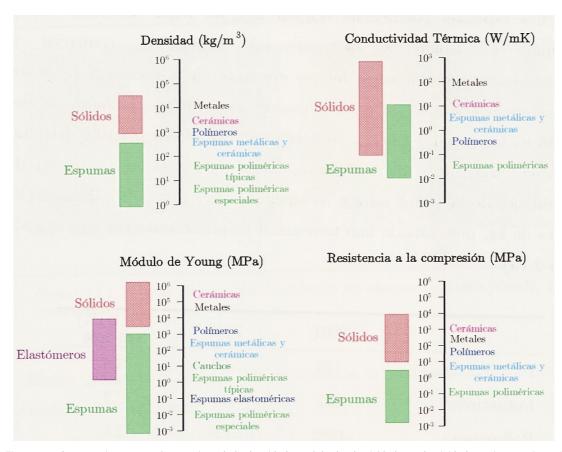


Figura 2.4. Comparativa entre valores típicos de la densidad, módulo de elasticidad, conductividad térmica y resistencia a la compresión para metales, polímeros, cerámicas y materiales celulares fabricados a partir de estos sólidos (Gibson&Ashby 1997).

En lo que este trabajo respecta, la reducción de la densidad de los materiales compuestos retardantes de llama es un factor clave, pues la inclusión de contenidos de carga mineral de hasta el 60% en peso supone un aumento de la densidad del producto final hasta prácticamente el doble del de la matriz polimérica sólida. Estos mismos materiales, con una densidad reducida a la mitad, se benefician tanto de la reducción del peso de las estructuras de las que forman parte, como de la reducción de la materia prima utilizada. En lo que respecta a la respuesta mecánica de estas estructuras celulares, ésta depende tanto de las características de esta estructura como de las propiedades intrínsecas de la matriz⁵², que en nuestro caso consiste a su vez de dos fases, la de la base polimérica y la de las cargas minerales. Los parámetros más relevantes de la estructura celular son el tamaño y forma de las celdas, así como la densidad del material espumado respecto a la del sólido de partida (densidad relativa).

Una parte del estudio de las espumas poliméricas es el relativo a los *composites* espumados, reforzados por la inclusión de fibras⁵³, y partículas minerales o metálicas⁵⁴. Esta modificación de la matriz polimérica puede conducir a una mejor absorción del calor liberado durante la espumación, un incremento de la rigidez de la matriz y un incremento de la densidad final de la espuma. El tipo y tamaño de partícula, su dispersión en la matriz, así como la interfase entre

polímero y partícula sólida gobernarán en gran parte las propiedades mecánicas de la espuma. La mayoría de los trabajos que estudian la inclusión de partículas sólidas en espumas poliméricas están centrados en la determinación de las propiedades mecánicas en espumas de poliuretano, en las que estas partículas se incluyen a menudo en la formulación con el fin de aportar rigidez a la estructura. Por ejemplo, Goods et al.⁵³ han reportado la modificación de las propiedades mecánicas en compresión y DMA con la incorporación de fibras en espumas de poliuretano, determinando que un de los factores clave es el tamaño relativo de las partículas sólidas en relación con las paredes de las celdas.

El papel de las cargas minerales durante la espumación tiene un efecto sobre la formación de la estructura celular. En algunos casos, la estabilidad de la espuma en estado fundido mejora con la incorporación de partículas sólidas, ralentizando el drenaje de las paredes⁵⁵. Por otro lado, la adición de una carga mineral, puede conducir también a una mayor fragilidad de las paredes de las celdas, y por lo tanto favorecer su ruptura en lugar de su deformación, apareciendo entonces fenómenos de coalescencia no deseados, pues dan lugar a estructuras celulares con mayores tamaños de celda y menor densidad celular⁵⁶. En este sentido, las propiedades de resistencia a la tracción en estado fundido del polímero base serán determinantes.

La presencia de una carga es una dificultad añadida también a la modelización del comportamiento de las espumas. Goods et al.⁵³ han combinado el modelo de Gibson y Ashby⁵¹ con la ecuación de Kerner⁵⁷ para la determinación del módulo elástico de espumas con una densidad en un rango de 0.3-0.6, cargadas con carbonato de calcio y sílice. Siegmann et al.⁵⁸ han estudiado también espumas en este rango de densidades, cargadas con distintos tipos de partículas (partículas de grafito, fibra de vidrio y microesferas de vidrio) con tamaños por debajo de las 10µm. Todos estos trabajos se han centrado únicamente en las espumas de poliuretano, y el porcentaje de carga en peso de partículas sólidas siempre ha estado por debajo del 30%. Otro modelo a tener en cuenta es el de las 2 + 1 fases de Hervé y Zaoui⁵⁹. En este modelo es posible determinar el módulo de elasticidad y el esfuerzo de fluencia de la espuma como función de su densidad. Goods et al.⁵³ han utilizado este modelo en dos etapas haciendo dos aproximaciones distintas del material celular cargado (figura 2.5). La primera hipótesis considera la espuma cargada como una dispersión de carga en una espuma; el primer paso consiste en el cálculo de la fracción de huecos (inclusiones) en la matriz polimércia y el cálculo de su módulo; el segundo paso, entonces, es el cálculo del módulo de esta espuma (matriz) reforzada por las cargas (inclusiones). La segunda hipótesis considera el espuma cargada como una dispersión de huecos en un polímero cargado. El primer paso calcúlale módulo del polímero cargado (donde las cargas son las inclusiones y la matriz es el polímero), y el segundo paso calcula el módulo del material (matriz) relleno por huecos (inclusiones).

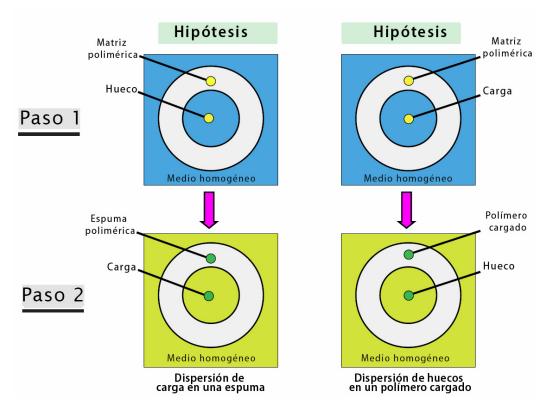


Figura 2.5. Representación esquemática del método seguido por el modelo de 2+1 fases para espumas cargadas.

Siguiendo este método, los autores llegan a la conclusión de que dependiendo de la dimensión de las partículas comparadas con el espesor de las paredes de las celdas, las espumas cargadas se pueden modelizar bajo las siguientes hipótesis: Para tamaños de partícula grandes, estas espumas deben considerarse como una dispersión de carga en un medio homogéneo con las características de la espuma. Para tamaños de partícula pequeños comparados con el espesor de las paredes, el compuesto debe considerarse como una dispersión de celdas en un sólido cargado. Desde un punto de vista práctico, el resultado implica que el refuerzo de la espuma con cargas minerales sólo es efectivo si el tamaño de la carga no supera el tamaño del espesor de las paredes celulares.

El modelo que se ha utilizado en este trabajo resulta de la combinación de las ecuaciones de Gibson y Ashby para materiales celulares, con los siguientes modelos semi-empíricos para polímeros cargados: para la determinación del módulo de Young, ley de las mezclas, Kerner-Nielsen, Halpin-Tsai y Paul; para la determinación del esfuerzo de fluencia, Nicolais-Narkis y Nielsen. Las ecuaciones e hipótesis supuestas por estos modelos se describen en el Anexo (*).

Comportamiento a la llama de las espumas poliméricas.

Las espumas poliméricas son sistemas multifásicos complejos con una gran área superficial. El carácter específico de la estructura celular junto con la naturaleza química de la matriz polimérica definen las características técnicas más importantes de estos materiales, incluido su comportamiento al fuego. Dadas las grandes pérdidas que suponen los incendios, y puesto que la producción de espumas poliméricas supone una media de un sexto del volumen de la producción mundial de materiales poliméricos, el descenso de los riesgos de fuego debidos a las espumas poliméricas se convierte en una importante cuestión tanto económica como social. Resolver este problema depende de la comprensión de la interdependencia de la estructura morfológica y macromolecular, así como de las propiedades de ignición y de combustión de estos materiales.

El comportamiento al fuego de las espumas difiere de aquel del del sólido del que derivan. Debido a que la combustión de un sólido requiere la degradación de la superficie, el área superficial total tiene una influencia fundamental en el comportamiento en combustión. Debido a su baja densidad, las espumas tienen una razón superficie-masa muy alta. Esto da lugar a una pirólisis rápida y casi total del material combustible expuesto al calor radiante o a la llama, mientras el material está en contacto con atmósfera de oxígeno, particularmente para estructuras de celda abierta en las que las celdas del interior están también expuestas al aire⁶⁰. En el caso de sistemas de celda cerrada, la concentración de calor también tiene lugar debido a la baja conductividad térmica del polímero. Como consecuencia de estos factores, las espumas generalmente se prenden más fácilmente y se quemarán más rápido que los polímeros sólidos. Por otro lado, las espumas de alta densidad con pieles se comportan al fuego de manera similar a los sólidos a partir de los cuales se han formado, mientras que las espumas de baja densidad sin pieles, al tener una mayor área superficial por unidad de área, tienen un retardo a la llama menor que los sólidos no espumados⁶¹.

Debido a la estructura celular de las espumas y consecuentemente a su baja densidad, su masa consiste en una parte sólida y una parte gaseosa (de aire o gases inertes), lo que conduce a que la espuma contribuye como una carga de fuego por unidad de volumen mucho menor que el correspondiente polímero. Las espumas por lo tanto contribuyen poco al calor de radiación. La combinación de una alta área superficial y el acceso al oxígeno, sin embargo, a menudo da lugar a una evolución más rápida del calor de combustión disponible.

Los mecanismos de combustión de algunas espumas poliméricas se han estudiado en profundidad. El comportamiento al fuego de estos materiales dependerá en gran parte de su estructura química. Algunos casos de interés son:

- Las espumas termoplásticas puras, tales como las espumas de poliestireno, se apartan rápidamente de la fuente de ignición debido a que funden y se contraen de modo que la ignición no tiene lugar. Algunos de estos materiales se tratan con aditivos para incrementar esta tendencia a fundir y contraerse.
- Las espumas termoestables no se retiran de la fuente de ignición, y a menudo no prenden por la acción de una pequeña llama. Dependiendo de la estructura química y/o de los aditivos, pueden formar una capa sólida de carbonizado que protege el material que está por debajo de la exposición directa a la fuente de ignición.
- Las espumas de poliuretano flexible están en una categoría intermedia entre las dos mencionadas. Pueden fundir con descomposición (y apartarse así de una fuente de ignición pequeña), o pueden carbonizarse y comportarse de alguna manera como el tipo de espumas termoestables.

Las espumas poliméricas pueden contener una cantidad considerable de aire dentro de sus poros. Sin embargo, el volumen de este oxidante es insuficiente para una combustión completa del polímero. Condiciones como la temperatura y la concentración de oxígeno o la presión parcial de oxígeno en la superficie de la matriz polimérica tendrán una repercusión en los procesos termo-oxidativos de los polímeros celulares, dando lugar a una combustión con llama, una combustión lenta (*smouldering*) o la pirólisis⁶².

Para iniciar la combustión de la fase gaseosa la superficie del material orgánico tiene que calentarse hasta una temperatura, la temperatura de ignición, o bien más allá del flujo de calor crítico, definido como el mínimo flujo de calor por debajo del cual una mezcla de aire y gas combustible no genera la ignición. La velocidad con la que la temperatura de la superficie responde al flujo de calor incidente depende de la inercia térmica $(k \rho c)$, es decir del producto de la conductividad térmica, el calor específico y la densidad del material. Las espumas tienen valores de inercia térmica menores que los sólidos, de modo que sometidas a las mismas condiciones de calentamiento, la temperatura de la superficie de las espumas se incrementa rápidamente⁶³.

Los materiales porosos pueden favorecer tanto la propagación de la llama como la combustión lenta. Estos dos modos de combustión generalmente no ocurren simultáneamente, ya que hay mecanismos que compiten entre sí favoreciendo unas veces a uno y otras a otro. En el modo de propagación de la llama el sólido en descomposición libera gases combustibles al aire generando una fase gaseosa (llama). En el modo de propagación de la combustión lenta la velocidad de transporte del oxidante a través del material poroso puede favorecer un frente de

reacción dentro del material. La mayoría de los volátiles combustibles son consumidos en este frente no dejando así combustible que sostenga la propagación de la llama.

Se repasan a continuación los retardantes de llama utilizados en algunas de las espumas poliméricas de mayor consumo.

Espumas de poliuretano. Habitualmente los retardantes de llama incorporados al poliuretano flexible son de tipo aditivo y de bajo coste. Para las espumas rígidas, resultan más baratos y fáciles de utilizar los retardantes de llama reactivos. El problema de las espumas de PU flexible es que es más difícil conseguir un retardo a la llama, debido principalmente a su estructura de celda abierta, su bajo grado de entrecruzamiento y a que su estructura química perjudica el retardo a la llama. Los compuestos retardantes de llama bromados utilizados para las espumas rígidas son fundamentalmente del tipo reactivo. El cambio impuesto por las normativas internacionales a espumas libres de CFC's ha supuesto dificultades a la hora de alcanzar ciertas especificaciones, lo que ha conducido a un incremento en el uso de compuestos basados en bromo. La mayoría de ellos son reactivos con el grupo isocianato y se incorporan de esta manera a las cadenas del polímero. También pueden obtenerse espumas con inflamabilidad reducida por modificación con agentes entrecruzantes o aromáticos (poliol altamente aromático), tales como isocianuratos o carbodiimida, que producen una fuerte tendencia a crear una capa de carbonizado en su combustión. Los retardantes de llama aditivos son más fáciles de incorporar en el poliuretano flexible (PUF) que los reactivos. La mayor desventaja es que suelen causar contracción (shrinkage) en espumas flexibles.

Espumas de poliestireno. Tanto para las espumas de poliestireno de extrusión (XPS) como para las de poliestireno expandible (EPS) los retardantes de llama usados comercialmente son únicamente aditivos. Los compuestos basados en bromo son los más utilizados, mientras que los basados en fósforo sólo se utilizan para aplicaciones muy específicas debido a su alto coste y baja efectividad.

Espumas de poliolefinas. La mayoría de los retardantes de llama para el polipropileno son compuestos bromados alifáticos (el más popular es el bis(2,3-dibromopropiléter)), que combinan bien con la temperatura de ignición del PP. La principal dificultad proviene de los altos contenidos de FR necesarios para un buen retardo, debido en parte a la cristalinidad del PP y en parte a su alto poder calorífico. El polietileno tiene asimismo un alto poder calorífico, y por lo tanto una muy baja resistencia al fuego. Es habitual el uso de decabromodifeniloxido (DECA) en un contenido del 20-24% en peso. Las aplicaciones en construcción contienen típicamente un 4-6% en peso de compuestos halogenados.

El grafito expandible (EG) se ha incorporado también a las espumas poliméricas como retardante de llama. La primera patente aparece para las espumas PUF por Dunlop Limited en 1987⁶⁴. Desde entonces ha tenido un rápido desarrollo en la tecnología, con numerosas patentes y publicaciones. Las razones para este rápido desarrollo han sido su gran efectividad en el retardo a la llama, mayor que los tradicionales retardantes intumescentes químicos, su efectividad en la supresión de humos, que no emite gases corrosivos ni tóxicos durante la combustión, y que no da problemas de goteo ni migración. El índice de oxígeno (LOI) se incrementa linealmente con su concentración en la espuma, encontrándose los mayores valores para mezclas de EG-TEP (grafito expandible y trietilfosfato) en espumas. Los resultados en cono calorimétrico están en concordancia con los de LOI. Las espumas con EG y EG-TEP muestran una considerable reducción de la velocidad de liberación de calor (HRR) respecto a las mismas espumas sin carga retardante de llama. El único riesgo observado es un aumento de la razón CO/CO₂ en presencia de altos contenidos de grafito expandible (25% en peso), efecto que no se observa cuando se incrementa la cantidad de TEP.

Modesti et al. han realizado un amplio trabajo en la búsqueda de retardantes de llama no halogenados (HFFR) para el poliuretano rígido (PUR)⁶⁵. Este grupo ha estudiado el efecto del fósforo rojo junto con el sistema EG-TEP. Estas mezclas cumplen con los requerimientos de protección medioambiental y pueden ser aplicadas a un rango de polímeros (PU, EVA, LDPE, EPDM, SBR entre otros), sustituyendo total o parcialmente a los compuestos halogenados⁶⁶. También han medido los cambios en las propiedades mecánicas de las espumas de PIR/PUR con la introducción de sistemas de fósforo rojo, EG y TEP. En estas espumas, las propiedades están relacionadas directamente con el contenido de EG. Cuanto mayor es el contenido de EG, menor es la resistencia a la compresión. La mayor estabilidad térmica medida en TGA se encuentra para un contenido del 15% en peso de EG y en presencia de fósforo rojo. Los mejores resultados en LOI se obtuvieron para un 15% de EG y un 3% de TEP.

También han investigado la inclusión de nanocargas⁶⁷ como sinérgicos de los retardantes de llama basados en fósforo en las espumas de poliuretano. Las nanocargas actúan físicamente en la fase condensada como cargas inertes, formando una capa aislante de carbonizado muy compacta. Son efectivas en cuanto a la estabilidad térmica de las muestras (principio de la degradación termo-oxidativa), aunque no se demuestra ningún comportamiento sinérgico en los ensayos de comportamiento al fuego una vez comenzada la ignición.

Las cargas minerales retardantes de llama de tipo hidróxidos metálicos, no se han estudiado en profundidad debido al alto contenido de carga necesario para un buen retardo de la llama (en torno al 60% en peso), que dificulta notablemente su procesado. Los únicos trabajos que hemos localizado en este sentido consisten en espumas de poliolefinas entrecruzadas. El entrecruzamiento se utiliza como medio para aumentar la resistencia del fundido en el

momento de la espumación, y evitar así fenómenos no deseados de ruptura de celdas y coalescencia. A este respecto se mencionan algunas patentes que detallan la fabricación de este tipo de materiales celulares.

La patente de Furukawa Electric Co.⁶⁸ describe el método por el que conseguir espumas entrecruzadas con un grado de expansión entre 25 y 60, utilizando como resina el copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) u otras mezclas de termoplásticos y con contenidos de carga mineral desde el 30% en peso de la formulación total hasta el 80% en peso. La carga mineral es hidróxido de aluminio, que aporta retardo a la llama y baja emisión de humos. Explica que una de las dificultades de conseguir un alto grado de expansión es el escape de los gases espumantes durante la espumación debido a la inclusión de altos contenidos de cargas minerales.

Otro ejemplo⁶⁹ propone un método para espumar una mezcla de resinas poliolefínicas y ATH añadiendo un agente espumante químico y un agente entrecruzante. Consiguen así grados de expansión de 17.5 (densidades de 0.134 g/cm³) para formulaciones con contenidos de ATH cercanos al 60% utilizando un 3% de agente espumante en la formulación. El método consiste en introducirlo en un molde cerrado, calentar y liberar rápidamente.

Por último, otras patentes Otro ejemplo. Japanese Patent Application Unexamined Publication N°. 49.371/75.^{70,71} consiguen espumas de densidades relativas entre 0.15 y 0.18 añadiendo una gran cantidad de carga inorgánica a una resina de cloruro de vinilo, junto con butano licuado. La tecnología consiste en introducir la mezcla en un molde cerrado a elevada presión y espumar la mezcla por temperatura en dos etapas.

Hasta lo que conocemos, no existe presencia en la literatura de la espumación de polietileno y EVA sin entrecruzar con contenidos de carga mineral de hasta el 60% en peso. Este trabajo se propone pues la fabricación y caracterización de estos materiales como un inicio para el conocimiento de los fenómenos que gobiernan la generación de una estructura celular en materiales de alta resistencia al fuego no halogenados, así como de las posibles aplicaciones de materiales con estas características.

¹ R. E. Lyon, M. L. Janssens, Polymer flammability, DOT/FAA/AR-05/14, Washington DC 2005.

² G. Marosi, Fire Retardancy of polymers: challenges and new concepts, Polymer Letters Vol. 1, N°9 (2007) 545.

³ Fire Safety of E&E equipment standards, tests and studies, Troitzsch J, Polymer Degradation and Stability 64 (1999) 557.

⁴ H. Zhang, Fire-Safe Polymers and Polymer Composites, DOT/FAA/AR-04/11, Washington DC 2004.

⁵ Comparative study of high temperature composites, Papakonstantinou CG, Balaguru P, Lyon RE, Composites Part B: Engineering 32 (2001) 637.

- ⁶ M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel, Fire retardancy of polymers: The use of intumescence, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1998.
- ⁷ V. Babrauskas, SJ. Grayson, (Eds.) Heat Release in Fires, Elsevier Applied Science, London, UK, 1992.
- ⁸ Pyrolisis kinetics of char forming polymers, Lyon RE, Polymer Degradation and Stability 61 (1998) 201.
- ⁹ A simplified mathematical model for the pyrolisis of polymers with inert additives, Staggs JEJ, Fire Safety Journal 32 (1999) 221.
- ¹⁰ Polymer Combustion and flammability role of the condensed phase, Kashiwagi T, 25th Symposium on Combustion/ The Combustion Insitute 1994 p.1423.
- ¹¹ Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta JM, New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, Materials Science and Engineering 63 3 (2009) 100.
- ¹² GL Nelson, CA Wilkie, (Eds.) Fire and Polymers: Materials and Solutions for Hazard Prevention, ACS Symposium Series 797, Washington DC: American Chemical Society, 2001.
- Mouritz AP, Gibson AG, Fire Properties of Polymer Composite Materials, Springer, Dordretch 2006.
- ¹⁴ Grand AF, Wilkie CA, (Eds.) Fire Retardancy of Polymeric Materials, Marcel Dekker Inc, NY, 2000.
- ¹⁵ Anderson CE, Ketchum DE, Mountain WP, Thermal conductivity of intumescent chars, Journal of fire sciences 6 (1988) 390.
- ¹⁶ Xie R, Qu B, Expandable graphite systems for halogen-free flame-retarding of polyolefins. II. Structures of intumescent char and flame-retardant mechanism, Journal of Applied Polymer Science 80 (2001) 1190.
- (2001) 1190. ¹⁷ Hornsby PR, The application of hydrated mineral fillers as fire retardant and smoke-suppressing additives for polymers. Macromolecular Symposia 108 (1996) 203.
- ¹⁸ Ramachandran S, Low-smoke/halogen-free compounds, Wire Technology International, 23 (1995) 31.
- ¹⁹ Tewarson A, Non-thermal fire damage, Journal of Fire Science 10 (1992) 188.
- ²⁰ Brown SC, Herbert MJ, New developments in ATH technology and applications. The Plastics and Rubber Institute, ed. Flame Retardants'92, Elsevier Applied Science 1992, 100.
- ²¹ Troitzsch JH, Methods for the fire protection of plastics and coatings by flame retardant and intumescent systems, Progress in Organic Coatings 11 (1983) 41.
- ²² Cross MS, Cusack PA, Hornsby PR, Effects of tin additives on the flammability and smoke emission characteristics of halogen-free ethylene-vinyl acetate copolymer, Polymer Degradation and Stability 79 (2003) 309.
- ²³ Hornsby PR, The application of magnesium hydroxide as a fire retardant and smoke-supressing additive for polymers, Fire and Materials 18 (1994) 269.
- ²⁴ Camino G, Maffezzoli A, Braglia M, De Lazzaro M, Zammarano M, Effect of hydroxides and hydrocarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer, Polymer Degradation and Stability 74 (2001) 457.
- ²⁵ Delfosse L, Baillet C, Combustion of ethylene-vinyl acetate copolymer filled with aluminium and magnesium hydroxides, Polymer Degradation and Stability 23 (1989) 337.
- ²⁶ Hull R, McGarry K, Zilberman J, Woolley WD, Decomposition and combustion of EVA and LDPE alone and when fire retarded with ATH, Polymer International 49 (2000) 1193.
- ²⁷ Staggs JEJ, Heat and mass transport in developing chars, Polymer Degradation and Stability 82 (2003)
- ²⁸ Hippi U, Mattila J, Coronen M, Sépala J, Compatibilization of PE/ATH and PE/MH composites with functionalized polyehtylenes, Polymer 44 (2003) 1193.
- ²⁹ Wang Z, et al. Effects of PE-g-DBM as a compatibilizer on mechanical properties and crystallization behaviours of magnesium hydroxide-based LLDPE blends, Polymer Degradation and Stability 76 (2002) 123
- ³⁰ Velasco et al., The effect of filler type, morphology and coating on the anisotropy and microstructure heterogeneity of injection-moulded discs of polypropilene filled with aluminium and magnesium hydroxides. pArt 2. Thermal and dynamic mechanical properties, Polymer 43 (2002) 6813.
- Nachtigall et al., Macromolecular coupling agents for flame retardants, European polymer Journal 42 (2006) 990.
- (2006) 990. ³² Qu B, Xie R, Synergistic effects of expandable graphite with some halogen-free flame retardants in polyolefin blends. Polymer Degradation and Stability 71 (2001) 375.
- polyolefin blends, Polymer Degradation and Stability 71 (2001) 375.

 ³³ Qu et al, Flammability characteristics and synergistic affect of hydrotalcite with microencapsulated red phosphorus in halogen-free flame retardant EVA composite, Polymer Degradation and Stability 48 (2005) 7
- 7. ³⁴ Qu et al, Synergistic flame retardant mechanism of fumed silica in ethylene-vinyl acetate/magnesium hydroxide blends, Polymer Degradation and Stability 85 (2004) 633.

³⁵ Hornsby PR et al., Effects of tin additives on the flammability and smoke emisión characteristics of alojen-free ethylene-vinyl acetate copolymer, Polymer Degradation and Stability 79 (2003) 309.

³⁶ Clerc et al, Influence of talc physical properties on the fire retarding behaviour of (ethylene-vinyl acetate copolymer/magnesium hydroxide/talc) composites, Polymer Degradation and Stability 88 (2005) 504.

³⁷ Durin-France A. et al., Magnesium hydroxide/zinc borate/talc compositions as flame-retardants in EVA copolymer, Polymer Internacional 49 (2000) 1101.

³⁸ Beekman GF, Hastbacka MA, Replacements for ATH aid flame, smoke properties, Rubber Plastics News (1987) 14.

³⁹ Duquesne S. et al., Elaboration of EVA-nanoclay systems _ characterization, thermal behaviour and fire performance, Composites Science and Technology 63 (2003) 1141.

⁴⁰ Chuang T. et al., Thermal properties and flammability of ethylene-vinyl acetate copolymer/montmorillonite/polyethylene nanocomposites with flame retardants, Journal of polymer Research 11 (2004) 169.

⁴¹ Zanetti M. et al., Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites, Polymer 42 (2001) 4501.

⁴² Beyer G, Flame retardant properties of EVA-nanocomposites and improvements by combination of nanofillers with aluminium trihydrate, Fire and Materials 25 (2001) 193.

⁴³ Zhang et al., Effects of nanoclay and fire retardants on the fire retardancy of a polymer blend of EVA and LDPE, Fire Safety Journal, In press.

⁴⁴ Hull et al., An investigation into the decomposition and burning behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposite materials, Polymer Degradation and Stability 82 (2003) 365.

⁴⁵ Haurie et al., Thermal stability and flame retardancy of LDPE/EVA blends filled with synthetic hydromagnesite/aluminium hydroxide/montmorillonite and magnesium hydroxide/aluminium hydroxide/montmorillonite mixtures, Polymer Degradation and Stability 92 (2007) 1082.

⁴⁶ Beyer G, Carbon nanotubes as flame retardants for polymers, Fire and materials 26 (2002) 291.

⁴⁷ Kashiwagi T. et al., Thermal degradation and flammability properties of poly(propylene)/carbon nanotube composites, Macromolecular R. C. 23 (2002) 761.

⁴⁸ Qiu et al., Preparation and characterization of MDH nanoparticles and flame-retardant property of its nanocomposites with EVA, Composite Structures 62 (2003) 391.
 ⁴⁹ López-Cuesta et al., Synergy between nanometric alumina and organoclay in convencional fire

⁴⁹ López-Cuesta et al., Synergy between nanometric alumina and organoclay in convencional fire retardant systems for EVA, Fire Retardancy of Polymers, Hull and Kandola (Eds.), Cambridge 2009 (Cap. 1).

Troitzsch J, Plastics Flammability Handbook. Principles, Regulations, Testing and Approval, Ed. Hanser, Munich 2004.

⁵¹ Rodríguez Pérez MA, Propiedades térmicas y mecánicas de espumas de poliolefinas, Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid 1998.

⁵² Gibson LJ, Ashby MF, Cellular Solids: Structure and properties. Oxford: Pergamon Press 1988.

⁵³ Cotgreave TC, Shortall JB, Failure mechanisms in fibre reinforced rigid polyurethane foams, Journal of Cellular Plastics 13 (1977) 240.

⁵⁴ Goods SH, Neuschwanger CL, Whinnery LL, Journal of Applied Polymer Science 74 (1999) 2724.

⁵⁵ Binks BP, Particles as surfactants _ similarities and differences, Current Opinion in Colloid & Interface Science 7 (2002) 21.

⁵⁶ Hunter et al., The role of particles in stabilising foams and emulsions, Advances in Colloid and Interface Science 137 (2008) 57.

⁵⁷ Kerner EH, The elastic and thermo-elastic properties of composite media. Proceedings of the Physics Society B69 (1956) 808.

⁵⁸ Siegmann A, Kenig S, Alperstein D, Narkis M, Mechanical behaviour of reinforced polyurethane foams, Polymer Composites 4 (1983) 113.

⁵⁹ Hervé E, Zaoui A, N-layered inclusion-based micromechanical modelling, International Journal of English Science 31 (1973).

⁶⁰ K.C. FRISCH (Ed.): Plastics Foams, Marcel Dekker, NY, 1973.

⁶¹ R. Vieweg, A. Hchtlen (Eds.): Kunstoff Handbuch, Vol. VII, Carl Hanser, Munich, 1993.

⁶² Woolley WD, Cellular Polymers 4 (1985) 81.

⁶³ Drysdale DD, Cellular Polymers 4 (1985) 405.

⁶⁴ Ref. U.S. Pat. 4,698,369.

⁶⁵ Modesti M, Lorenzetti A, Halogen-free flame retardants for polymeric foams, Polymer Degradation and Stability 78 (2002) 167.

⁶⁶ Modesti M. et al., Influence of different flame retardants on fire behaviour of modified PIR/PUR polymers, Polymer Degradation and Stability 74 (2001) 475.

polymers, Polymer Degradation and Stability 74 (2001) 475.

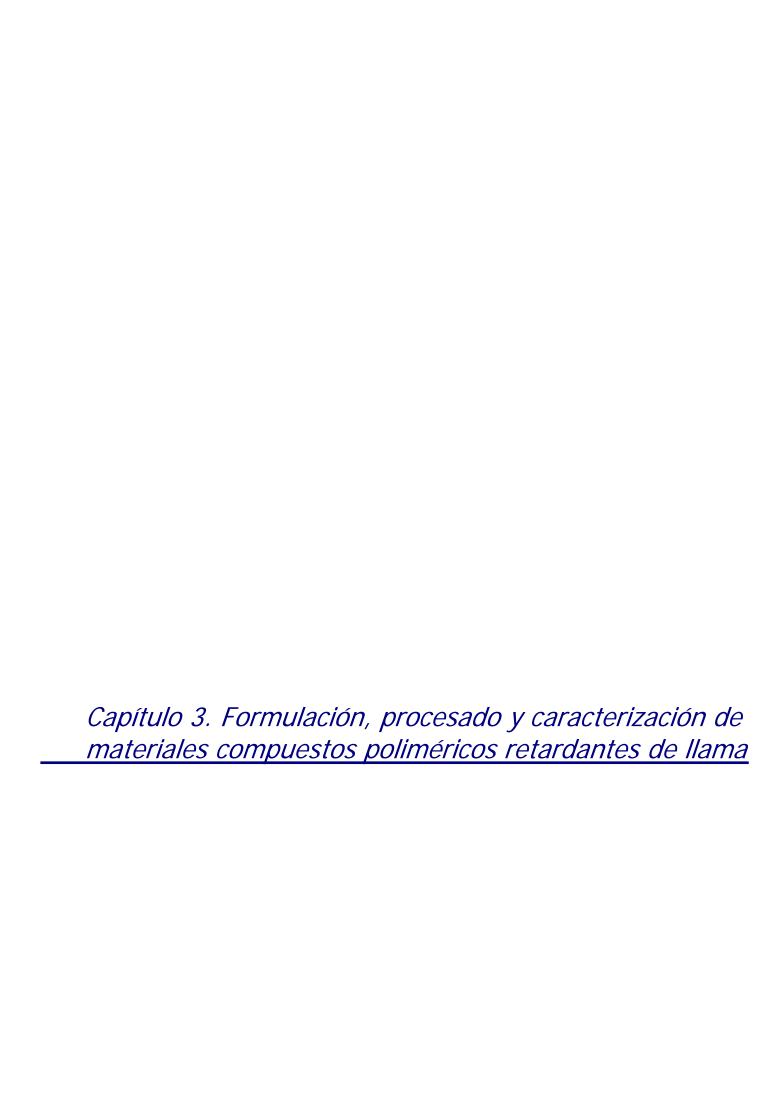
67 Modesti et al., Synergism between flame retardant and modified layered silicate on thermal stability and fire behaviour of polyurethane nanocomposite foams, Polymer Degradation and Stability 93 (2008) 2166.

⁶⁸ United States Patent, Nakae et al., 4.446.254, May 1 1984. The Furukawa Electric Co., Ltd., Tokyo, Japan, Crosslinked polyolefin foam containing a high concentration of an inorganic material and process for producing the same.

⁶⁹ Japanese Patent Application Publication N°. 37.300/76.

⁷⁰ Japanese Patent Application Unexamined Publication N°. 49.371/75.

⁷¹ Japanese Patent Application Unexamined Publication N°. 85.649/73.



Índice

- 3.1. Formulación de materiales compuestos poliméricos.
- 3.1.1. Introducción.
- 3.1.2. Selección de componentes para materiales compuestos poliméricos retardantes de llama.
- 3.2. Procesado de materiales compuestos poliméricos retardantes de llama.
- 3.2.1. Mezclador interno.
- 3.2.2. Extrusora de doble tornillo.
- 3.2.3. Compactado de la granza.
- 3.3. Formulaciones bajo estudio.
- 3.4. Técnicas experimentales de caracterización.
- 3.5. Caracterización preliminar de las materias primas y de las formulaciones bajo estudio.

3.1. Formulación de materiales compuestos poliméricos.

3.1.1. Introducción.

Un material compuesto polimérico es un sistema multicomponente de base polimérica al que se incorporan otros compuestos orgánicos y/o inorgánicos con finalidades diversas. El objetivo de estas formulaciones consiste en obtener materiales con propiedades físicas superiores a las del polímero de partida, ampliando así el campo de aplicaciones del material base.

Si la filosofía de trabajo en la ciencia de materiales fue en su inicio la de la búsqueda de aplicaciones para materiales preexistentes por medio de su estudio y caracterización, en las últimas décadas el sentido de la investigación se ha invertido hacia la búsqueda de nuevos materiales "a la carta" que respondan a las necesidades planteadas por una aplicación concreta. De este modo, la formulación de nuevos materiales se ha introducido en todos los sectores industriales, desde los dedicados a los artículos de consumo habitual hasta las aplicaciones más complejas como aquellas del campo de la medicina, aeronáutica, microelectrónica, etc.

La formulación o aditivación de materiales compuestos poliméricos consiste así en la elección de aquellos constituyentes (y de su proporción en la misma) susceptibles de conferir al polímero cualquier característica o comportamiento que por su propia naturaleza no posee; estas modificaciones pueden estar orientadas hacia las propiedades del material, las propiedades del producto final y/o la procesabilidad.

Son diversos los factores a tener en cuenta a la hora de escoger los aditivos adecuados para una determinada aplicación. Entre ellos podemos mencionar: el compromiso entre la propiedad que se mejora y aquellas que pueden verse afectadas negativamente por la adición del componente, la miscibilidad de los componentes a nivel molecular, la naturaleza de la interfase entre los aditivos y la matriz polimérica, la estabilidad térmica durante las operaciones de mezclado y procesado, la dispersión de los aditivos en la matriz, el efecto de estas adiciones en la procesabilidad y el coste, e incluso, y no menos importante, las repercusiones nocivas para la salud y el medio ambiente¹.

Los requisitos específicos de las aplicaciones de uso final de los materiales compuestos que nos proponemos diseñar en este trabajo han determinado las formulaciones escogidas, aún cuando algunas de ellas se han elegido con el único fin de estudiar la variación de las propiedades en función de la ausencia/presencia de alguno de sus componentes o de la modificación de sus proporciones.

Finalmente, es necesario mencionar que la elección final de las formulaciones bajo estudio es el resultado de un largo proceso de eliminación dada la multiplicidad de opciones que se abren en la selección de cada uno de los componentes. Este trabajo preliminar no se ha incluido en la presente memoria, que pretende centrarse en la fabricación y caracterización de las formulaciones detalladas a continuación. Se referirán, en todo caso, en el apartado de futuras líneas de investigación, todas aquellas opciones que por falta de tiempo o de medios, no están presentes en este estudio y que podrían dar lugar a la consecución de nuevos materiales con interesantes propiedades.

3.1.2. Selección de componentes para materiales compuestos poliméricos retardantes de llama.

Además de la matriz polimérica y las cargas minerales retardantes de llama, un *composite* se compone de otros aditivos que, aunque presentes en bajas proporciones, son necesarios bien para mejorar la estabilidad del material durante el procesado, bien para conferir al producto final de las propiedades deseadas². Los componentes escogidos para las formulaciones estudiadas en el presente trabajo son:

- Polímero base.
- Carga mineral retardante de llama.
- Agente compatibilizante.
- Agente espumante.
- Activador del agente espumante.
- Ayudante de proceso.
- Antioxidante.

A continuación se justifica la elección de cada uno de ellos, así como los grados comerciales utilizados y las características de los mismos facilitadas por las distintas empresas fabricantes.

Polímero base.

Los polímeros utilizados como matriz de los materiales compuestos han sido poliolefinas (PO), concretamente polietileno de baja densidad (LDPE) y el copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA).

Las poliolefinas, principalmente los polietilenos, polipropilenos y sus copolímeros constituyen el grupo más importante de los polímeros termoplásticos de gran consumo. Estos materiales

combinan una serie de propiedades como son su baja densidad, estabilidad química y resistencia mecánica con una facilidad de procesado, que los hacen idóneos en una gran cantidad de aplicaciones. El polietileno es, entre las poliolefinas, el polímero más sencillo desde el punto de vista de su estructura química, pero con una gran complejidad por la cantidad de productos que abarca. Posee un excelente balance de propiedades físicas en estado sólido y una inercia química que combinado con su bajo coste y fácil procesabilidad ha ocasionado que sea el material plástico de mayor producción mundial³.

Asimismo, las espumas de poliolefinas son comunes en el mundo industrial, estando presentes en sectores tan diversos como transporte y automoción, construcción, electricidad, electrónica y ocio, entre otros. La elección, pues, de estos polímeros como matriz de nuestros materiales compuestos tiene como base alcanzar a la mayor cantidad de sectores y productos que puedan verse beneficiados por una mejora del comportamiento al fuego de estos materiales.

Desde el punto de vista del comportamiento al fuego las poliolefinas son los polímeros de mayor inflamabilidad, como se observa en el esquema de la figura 3.1., con un poder calorífico o calor de combustión en torno a 40 MJ/kg⁴. Este hecho, junto con su uso masivo en todos los sectores de manufactura, hace que sean el grupo de polímeros más afectado por la puesta en vigor de nuevas normativas referentes a la inflamabilidad de los materiales plásticos. Y dado que el uso de polímeros de menor inflamabilidad supone unos costes difíciles de enfrentar en la industria, la investigación se ha inclinado mayoritariamente hacia la adición de componentes retardantes de llama, que si no evitan la combustión del polímero, sí consiguen retrasar ésta hasta los límites impuestos por las diferentes normativas.

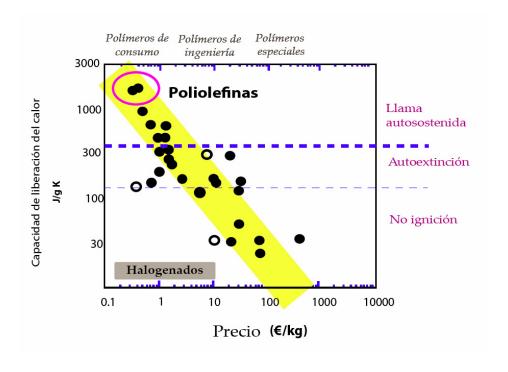


Figura 3.1. Esquema del comportamiento al fuego de diversos polímeros en función de su coste, entre ellos las poliolefinas (enmarcados en rojo). (La capacidad de liberación de calor se define como el cociente entre el máximo de la velocidad de liberación de calor y la velocidad de calentamiento).

La elección de los grados comerciales utilizados ha tenido en cuenta los diversos factores que afectan a la procesabilidad, tanto en la mezcla de los componentes como en su posterior espumación. Entre otros factores señalamos:

- o La temperatura de fusión del polímero (T_m). Este parámetro es clave en relación con el resto de aditivos elegidos. Se han seleccionado como matrices el polietileno de baja densidad (LDPE) y el copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), debido a su excelente procesabilidad a temperaturas por debajo tanto de la descomposición del agente espumante (el azodicarbonamida, que descompone en una ventana de 190-240°C) como de la del retardante de llama utilizado (hidróxido de aluminio, que comienza su descomposición a 190°C). El polipropileno, con una temperatura de fusión en torno a los 165°C dificultaría enormemente la procesabilidad y posterior espumación de los materiales usando los mismos aditivos.
- o **Índice de fluidez (MFI).** Se han escogido índices de fluidez bajos (grados para extrusión), apropiados para el mezclado tanto en mezclador interno como en extrusora. Por otra parte, dado que uno de los objetivos de este trabajo es la eliminación de los agentes entrecruzantes en las formulaciones (que ha de permitir el reciclado de los materiales finales), la baja fluidez (y por lo tanto alta viscosidad), será imprescindible a la hora de aumentar la resistencia en el fundido del polímero en el momento de su espumación.

A continuación se presentan los polímeros comerciales utilizados durante el estudio y las especificaciones de los mismos facilitadas por las casas productoras.

Polietileno de baja densidad (LDPE).

El polietileno de baja densidad utilizado fue suministrado por la empresa Repsol y corresponde al grado PE-003. Las especificaciones de la casa acerca de este producto se detallan en la tabla 3.1.. Este polietileno se produce en autoclaves a alta presión. Es de fácil procesabilidad y no contiene aditivos. Sus aplicaciones incluyen el sector del embalaje, filmes y aislamiento de cables de baja tensión.

Datos físicos del grado de LDPE	PE-003 (Repsol)
Densidad (g/cm³)	0.92
MFI [190 °C; 2.16 kg] (g/10min)	2
Punto de fusión (°C) ^a	111.3
Cristalinidad (%) ^a	35.2

Tabla 3.1. Especificaciones del grado de LDPE utilizado (PE-003) suministradas por la empresa Repsol.

Copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA).

El copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) utilizado, también fue suministrado por la empresa Repsol y corresponde al grado PA-440. Las especificaciones de este producto se resumen en la tabla 3.2. Este copolímero se prescribe para procesados mediante extrusión. Contiene antioxidantes como aditivo y se caracteriza por una alta viscosidad. Sus aplicaciones se extienden a la fabricación de embalajes, perfiles, recubrimientos de cables y componentes de adhesivos, entre otros.

Datos físicos del grado de EVA	PA-440 (Repsol)
Densidad (g/cm³)	0.95
MFI [190 °C; 2.16 kg] (g/10min)	7
Contenido en VA (%)	28

Tabla 3.2. Especificaciones del grado de EVA utilizado (PA-440) suministradas por la empresa Repsol.

Es necesario mencionar que el EVA es, desde un punto de vista comercial, el copolímero más importante obtenido a partir de monómeros polares, dentro de los copolímeros obtenidos a partir de las poliolefinas. Debido a la existencia de grupos polares tienen una mayor reactividad química. Además, las propiedades de los copolímeros EVA dependen fuertemente de la incorporación del acetato de vinilo (VA) dentro de su estructura. Éste genera una reducción de la regularidad de la estructura (figura 3.2.), provocando una disminución de la cristalinidad y como consecuencia de la temperatura de fusión y la rigidez del material. Presentan, además, una excelente compatibilidad con otros polímeros polares, de ahí que vayan a compatibilizar mejor con las cargas bajo la acción del compatibilizante LLDPE-g-MAH, como se verá más adelante. De hecho, el copolímero EVA se utiliza en ocasiones como compatibilizante en mezclas de polietileno y otras cargas minerales⁵. También se le atribuye un efecto sinérgico con el retardante de llama utilizado en este estudio, el hidróxido de aluminio (ATH)⁶.

-

^a Determinado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Figura 3.2. Fórmula estructural de una unidad de copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA).

Carga mineral retardante de llama (hidróxido de aluminio o ATH).

La carga escogida como retardante de llama ha sido el hidróxido de aluminio. Esta carga mineral corresponde al grupo de los hidróxidos metálicos que descomponen endotérmicamente, esto es, absorbiendo calor en su descomposición. La reacción de descomposición del hidróxido de aluminio, de la que se obtienen vapor de agua y el correspondiente óxido de aluminio, es la siguiente:

$$2AI(OH)_3 + (\sim 1.1 \text{ MJ/kg}) \rightarrow AI_2O_3 + 3H_2O$$

Reiteramos que los productos de descomposición no son tóxicos, razón principal por la que se ha elegido el ATH como carga mineral, evitando así otros retardantes de llama de tipo halogenado, que descomponen en productos nocivos tanto para la salud como para el medioambiente. El inicio de la descomposición está en torno a los 200°C, como se verá más adelante.

Los parámetros más importantes que se deben tener en cuenta cuando se selecciona una carga para formar parte de un material compuesto son: la composición de la partícula, tamaño, relación de aspecto (esférica, fibras, planas), propiedades de la superficie (tipo de unión con la matriz, afinidad a la humedad, pero también actividad catalítica o de nucleación), dureza y acción abrasiva durante el procesado del compuesto, comportamiento de dispersión y su influencia en el procesado.

El grado de hidróxido de aluminio utilizado en las muestras bajo estudio ha sido el Apyral 24 de la casa Nabaltec. Las especificaciones suministradas por el fabricante se detallan en la tabla 3.3.. Las aplicaciones usuales de este producto están dirigidas fundamentalmente a las conducciones de cables y componentes de la industria electrónica, transportes e industria de la construcción, entre otros, siendo su principal uso la ignifugación.

Datos del grado de hidróxido de aluminio	Apyral 24
Pureza (%)	99.7
Pérdida de masa en descomposición (%)	34.6
Tamaño de partícula D_{50} (μm)	8
BET (m ² /g)	2.5
Densidad (g/cm³)	2.4

Tabla 3.3. Datos especificados para el grado de ATH Apyral 24 (Nabaltec).

Es importante señalar que este grado de hidróxido no tiene ningún tipo de tratamiento superficial. Los recubrimientos de cargas minerales son habituales para lograr una buena compatibilización entre la carga mineral y la matriz polimérica. Con el fin de comprobar la idoneidad de las cargas con tratamientos superficiales se fabricaron muestras con otros grados de hidróxido de aluminio con recubrimiento de tipo silanos y ácidos grasos. Sin embargo, las pruebas llevadas a cabo con estas mezclas nos hicieron inclinarnos por el uso de un agente compatibilizante del tipo polietileno lineal de baja densidad injertado con anhídrido maleico (LLDPE-g-MAH), descrito a continuación, al obtener con este componente resultados superiores, tanto en el procesado como en las posteriores propiedades ensayadas de las mezclas.

Agente compatibilizante (polietileno lineal de baja densidad con injertos de anhídrido maleico (LLDPE-g-MAH)).

El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) presente en las formulaciones se ha utilizado como agente compatibilizante. Se trata de un polietileno modificado con injertos de anhídrido maleico (LLDPE-g-MAH) de la casa DuPont (Fusabond MB226D). El porcentaje en peso utilizado, que ha sido el mismo en todas las muestras (4% en peso), es el recomendado en las especificaciones del fabricante para mezclas de poliolefinas con hidróxido de aluminio (PO/ATH).

Las propiedades físicas y mecánicas de un material compuesto dependen en gran parte de las características de la interfase de sus componentes, pues las tensiones que actúan sobre la matriz se transmiten a la carga a través de esta interfase. De ahí la importancia de una buena compatibilización.

La compatibilización de una mezcla consiste en esencia en la modificación de las propiedades interfaciales de las fases constitutivas de la misma. La modificación de la interfase por la presencia de un compatibilizante produce tres efectos fundamentales: reduce la tensión superficial, estabiliza los dominios de la fase dispersa frente a la coalescencia y aumenta la

resistencia creando enlaces entre las fases. Generalmente, las cadenas de un compatibilizante presentan una estructura de copolímero, bloque o injerto, con un bloque miscible con uno de los componentes de la mezcla y un segundo bloque miscible con el otro componente, que se localizan físicamente en la interfase y actúan como un agente emulsificante. El anclaje de los correspondientes bloques del copolímero en cada fase aumenta la adhesión interfacial y mejora la transferencia de esfuerzos de una fase a otra con la consiguiente mejora de las propiedades mecánicas⁷. Así, el compatibilizante escogido en nuestras formulaciones consiste en una parte polimérica, LLDPE, miscible con el polímero base de las formulaciones, ya sea LDPE o EVA, más los injertos de anhídrido maleico, que son afines químicamente con los grupos hidroxilo (-OH) del hidróxido de aluminio. La figura 3.3. muestra un esquema facilitado por el fabricante acerca de cómo actúa este compatibilizante.

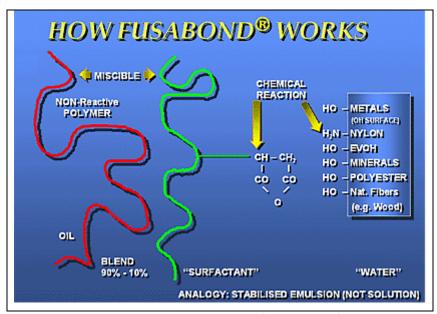


Figura 3.3. Acción del compatibilizante comercial Fusabond (LLDPE-g-MAH) utilizado en las formulaciones bajo estudio. Se mejora la adhesión de la carga a la matriz por el mecanismo de unión química.

Las especificaciones facilitadas por el fabricante se muestran en la tabla 3.4.:

Datos del compatibilizante LLDPE-g-MAH	Fusabond MB226D
Temperatura de fusión (°C)	115
MFI (g/10min) (190°C; 2.16kg)	1.5
Contenido de anhídrido maleico (%)	0.9
Densidad (g/cm³)	0.93

Tabla 3.4. Datos físicos del grado comercial de compatibilizante Fusabond MB226D (DuPont).

Agente espumante (azodicarbonamida).

Como agente espumante se ha utilizado el azodicarbonamida (ADC), uno de los agentes hinchantes químicos más efectivos a alta temperatura. El ADC tiene una descomposición exotérmica situada entre los 190-240°C, en la que libera gases formados principalmente por nitrógeno (65%) y monóxido de carbono (32%). Su poder de liberación de gas es muy elevado, entre 230-270 cm³/g, y su velocidad de descomposición se puede modificar en función del tamaño de partícula⁸. La estructura molecular del ADC se muestra en la figura 3.4.

Dada la alta temperatura de descomposición del azodicarbonamida, es habitual utilizar activadores o aceleradores que rebajen la misma, y así evitar la posible degradación de otros componentes en el momento de la espumación, como se describe en el siguiente apartado.

Figura 3.4. Estructura molecular del azodicarbonamida [Bhatti A. S., Dollimore D., The thermal decomposition of azodicarbonamide, Thermochimica Acta 76 (1984) 63]

Hay que señalar también que la azodicarbonamida no descompone completamente en gases a las temperaturas de trabajo que se utilizarán para la espumación, sino que deja residuos sólidos en la matriz hasta un 24% en peso⁸. Estos residuos podrían tener un efecto nucleante durante la generación de estructuras celulares, así como también un efecto sobre las propiedades del material final⁹.

El azodicarbonamida utilizado en las formulaciones es el grado Unifoam AZ VI-50 suministrado por la empresa Hebrón S.A.. Las principales características de este componente se describen en la tabla 3.5.

Datos del grado de ADC	Unifoam AZ VI-50
Densidad (g/cm³)	1.6
Calor de combustión (kcal/mol)	255
Tamaño de partícula (µm)	10

Tabla 3.5. Propiedades físicas del grado Unifoam AZ VI-50 de azodicarbonamida (Hebrón S.A.).

Activador (óxido de zinc).

El uso de activadores es común cuando se usa azodicarbonamida como agente espumante debido a su alta temperatura de descomposición (190-240°C). Estos activadores o aceleradores actúan como catalizadores específicos reduciendo la temperatura de descomposición del ADC. Esta reducción es necesaria desde varios puntos de vista. Por un lado, evita tener que alcanzar altas temperaturas en el proceso de la espumación, lo que reduciría la viscosidad del polímero y por lo tanto su resistencia en el fundido, fundamental para la estabilidad de las celdas cuando se prescinde del uso de entrecruzantes. Por otro lado, procesar a tan altas temperaturas supone, a nivel de su manufactura, un gasto añadido en el procesado del material. Y por último, debido al uso en estos materiales del hidróxido de aluminio (ATH) como carga mineral, cuya temperatura inicial de descomposición es 190°C, debemos localizar la descomposición del agente espumante en una ventana de temperaturas por debajo de la de descomposición del ATH.

Los catalizadores del ADC más comunes son los compuestos de metales de transición (zinc, plomo y cadmio), polioles, urea, alcoholaminas y algunos ácidos orgánicos. En la formulación de los compuestos bajo estudio se escogió el óxido de zinc, por ser uno de los más efectivos al mismo tiempo que es el menos tóxico⁹.

La empresa suministradora del óxido de zinc fue Safin Alcan Spain y su grado es Silox Active. Las principales propiedades se especifican en la tabla 3.6.

Propiedades del grado de óxido de zinc	Silox Active
Peso molecular	81.38
Área superficial (BET) (m²/g)	45
Densidad (g/cm³)	5.6

Tabla 3.6. Propiedades del grado de óxido de zinc Silos Active (Safin Alcan Spain).

Antioxidante.

Los antioxidantes son inhibidores efectivos de las reacciones de oxidación. Protegen a los polímeros de una posible degradación tanto durante su procesado como después en su aplicación de uso final.

El antioxidante utilizado en las formulaciones fue el grado Irganox 1010 suministrado por la empresa Ciba. Este antioxidante impide la oxidación inducida térmicamente del polímero, tanto durante como después del procesado. Atrapa los radicales libres formados durante el calentamiento en presencia de oxígeno y previene la decoloración o la degradación de las propiedades mecánicas de las resinas. Algunas propiedades de este grado de antioxidante se ofrecen en la tabla 3.7.

Propiedades del grado de antioxidante	Irganox 1010
Peso molecular (g/mol)	1178
Punto de fusión (°C)	110-125
Densidad (g/cm³)	1.15

Tabla3.7. Propiedades del grado de antioxidante Irganox 1010 (Ciba).

Ayudante de proceso (ácido esteárico).

Como ayudante de proceso se ha escogido el ácido esteárico. Este componente es un lubricante interno que reduce la fricción del compuesto durante el proceso de mezclado evitando un aumento no deseado de la temperatura por cizalla de la mezcla con los tornillos y camisas del mezclador interno o de la extrusora. Este aditivo es importante puesto que en el proceso de espumado utilizado no se deben alcanzar temperaturas de la mezcla que activen el agente espumante durante el proceso de mezclado.

3.2. Procesado de los materiales compuestos poliméricos retardantes de llama.

El procesado de los materiales compuestos se ha realizado en dos etapas. La primera de mezclado de los componentes y la segunda de compactado de las mezclas hasta conseguir un material sólido cuya densidad se acerque lo más posible a la densidad teórica de la mezcla y así evitar atrapes de gas, que podrían perjudicar la posterior espumación del sólido.

El mezclado de componentes se ha realizado utilizando dos tipos de mezcladores. En un inicio se utilizó un mezclador discontinuo o mezclador interno, del que se obtienen las mezclas en lotes de 50 gramos aproximadamente. Este sistema ofrece una gran versatilidad a la hora de formular gran número de materiales compuestos y hacer un primer acercamiento al conocimiento de sus propiedades. En una segunda etapa se utilizó, una vez diseñadas las formulaciones definitivas para este trabajo, por economía del proceso y para obtener producciones más grandes, una extrusora de doble husillo. A continuación se describen ambos procesos así como los parámetros críticos a tener en cuenta en cada uno de ellos.

3.2.1. Mezclador interno.

El mezclador interno utilizado es el modelo Rheodrive 5000 de la marca Haake, de doble tornillo co-rotante como el que aparece en la figura 3.5. Los parámetros críticos más relevantes en este proceso son la temperatura dentro de la cámara y la velocidad de rotación de los tornillos. En todas las formulaciones se escogió una temperatura de 130°C, tanto para los materiales en base EVA como en base LDPE. Hay que tener en cuenta en este sentido que cada formulación tiene un 4% de compatibilizante basado en LLDPE, con un punto de fusión alrededor de los 115°C. La temperatura de procesado debe estar por encima del punto de fusión del polímero, pero por debajo de la temperatura de descomposición del agente espumante. Dado que el azodicarbonamida activado por el óxido de zinc puede comenzar su descomposición alrededor de los 170°C, y que la cizalla del material compuesto contra los tornillos puede elevar su temperatura en relación a la temperatura controlada de la cámara, se consideró 130°C como una temperatura óptima de procesado. En cuanto a la velocidad de rotación de los tornillos, se fijaron 10rpm para todas las formulaciones. El tiempo de residencia de la mezcla en la cámara del mezclador interno fue de 10-12 minutos, y todos los componentes de la mezcla se introdujeron al mismo tiempo en la cámara.

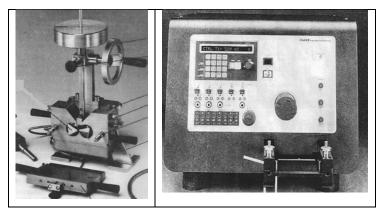


Figura 3.5. Mezclador interno de doble tornillo co-rotante (izquierda) y reómetro de torque (derecha) de la marca Haake.

3.2.2. Extrusora de doble husillo co-rotante.

El proceso continuo de mezclado de las formulaciones se llevó a cabo en una extrusora de laboratorio Teach-Line de doble husillo co-rotante marca Collin modelo ZK 25 T SCD 15 (figura 3.6). El diámetro de los tornillos es de 25mm y la relación L/D es de 24 ($4 \times 6D$). La geometría de los husillos presenta dos zonas de transporte y dos zonas de mezclado, como se observa en la figura 3.7.



Figura 3.6. Extrusora.

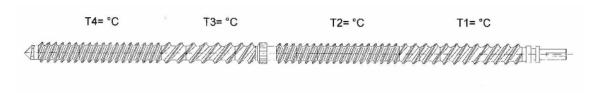


Figura 3.7. Geometría de los husillos de la extrusora.

Las mezclas obtenidas mediante extrusión se llevaron a cabo en dos etapas. Una primera en la que se mezcló la carga mineral y el polímero (junto con los aditivos correspondientes: compatibilizante, ayudante de proceso y antioxidante), y una segunda en la que a esta primera mezcla se añadió el agente espumante y su activador. El objetivo de hacerlo en dos fases es conseguir una adecuada homogeneidad en las mezclas, sobre todo en aquellas con altos porcentajes de carga mineral. La distribución uniforme del agente espumante es fundamental para una posterior espumación homogénea; así como una buena dispersión de la carga mineral permitirá obtener unas propiedades del producto final reproducibles. La granza así obtenida se acondicionó a la temperatura y humedad (23°C; 50%) adecuadas para su subsiguiente compactado.

La velocidad de rotación de los husillos fue diferente para cada mezcla, en función del porcentaje de carga de las mismas. A medida que la carga mineral aumenta, la potencia que requiere la extrusora para su mezclado con el polímero es mayor, por lo que se hace necesario una disminución de las revoluciones en los tornillos. Asimismo, la presión en boquilla también está monitorizada, siendo más elevada a medida que se aumenta el porcentaje de carga¹⁰.

El perfil de temperaturas en las diferentes zonas fue ascendente. La extrusora utilizada permite realizar un perfil de cinco temperaturas diferentes, desde la zona de alimentación a la boquilla. En función de la base polimérica de las formulaciones se utilizaron dos perfiles distintos como se muestra en las figuras 3.8. y 3.9.:

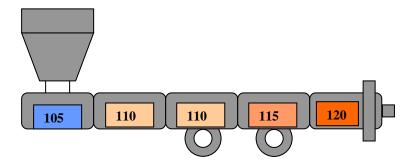


Figura 3.8. Perfil de temperaturas (en °C) para los materiales en base LDPE.

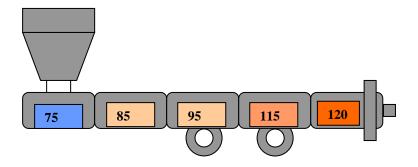


Figura 3.9. Perfil de temperaturas (en °C) para los materiales en base EVA.

La temperatura de la zona de alimentación debe ser cercana al punto de fusión de la base polimérica, y no mayor, con el fin de que el polímero no funda en ella, y simplemente sea transportado hacia la zona de mezclado¹¹. Se escogió una temperatura de 120°C en boquilla para evitar problemas de descomposición del agente espumante. El hilo resultante de la extrusión se enfría en agua y pasa directamente a la granzeadora. La granza resultante debe someterse a un secado en horno (50°C y 2 horas para las mezclas en base EVA; 80°C y 2 horas para las mezclas en base EVA; 80°C y 2 horas para las mezclas en base LDPE) antes de ser utilizada como materia prima para fabricar los precursores sólidos.

3.2.3. Compactado de la granza.

La fase de compactado de las mezclas se llevó a cabo en moldes específicamente diseñados para tal fin cuyas dimensiones varían en función de los ensayos a los que las muestras van a estar sometidas posteriormente. De este modo, se fabricaron dos tipos de precursores. El primer tipo, destinado a la obtención de materiales celulares espumados bajo presión, es un precursor cilíndrico de dimensiones 20mm (diámetro) × 15mm (altura). Para ello se diseñó un molde de acero inoxidable como el que aparece esquematizado en la figura 3.10. El compactado se llevó a cabo en una prensa hidráulica de la marca Mega modelo KCK-30A. La masa correspondiente al volumen del molde y a la densidad teórica de la mezcla se introduce en el molde sujeto a un calentador cilíndrico que mantiene la temperatura constante a 130°C, la misma temperatura de mezclado, el tiempo suficiente para que el polímero funda. Como desmoldeante se utilizó talco de la marca Luzenac, grado A-10. Una vez que el polímero ha fundido, se introduce el pistón del molde y se ejerce una prensión de 80MPa durante unos 5 minutos. Pasado este tiempo, el calentador se apaga y la muestra compactada se deja enfriar hasta temperatura ambiente, obteniéndose así muestras cilíndricas. Estos precursores se almacenan en desecadores hasta su posterior espumación.

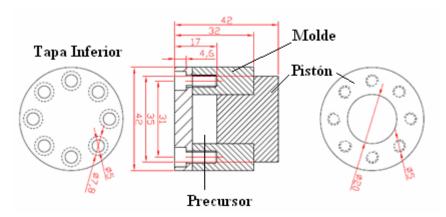


Figura 3.10. Diseño del molde para la fabricación de precursores sólidos para espumación bajo presión.

El resto de precursores sólidos, destinados fundamentalmente a la fabricación de muestras mediante expansión libre para la medida de propiedades mecánicas, cono calorimétrico e índice de oxígeno (LOI), consisten en cilindros de diámetro 150mm y altura 2 o 4mm. Las probetas de 2mm de espesor servirán para su posterior espumación mientras que las de espesor 4mm se utilizarán para la medida de propiedades de los materiales sólidos. El molde utilizado consistió en una lámina rectangular de acero de espesor variable (2 y 4 mm) a la que se le había practicado un orificio central de 150mm. La granza necesaria para formar el precursor se situaba en este orificio, ejerciéndose la presión sobre dos láminas de acero (de 2mm de espesor) que encerraban la primera. El montaje aparece esquematizado en la figura 3.11. La temperatura ha sido de 130°C, mientras que la presión aplicada (en una prensa de platos calientes) fue de 8 toneladas. El tiempo utilizado fue de 20 minutos para cada muestra, y el enfriado se realizó también bajo presión.

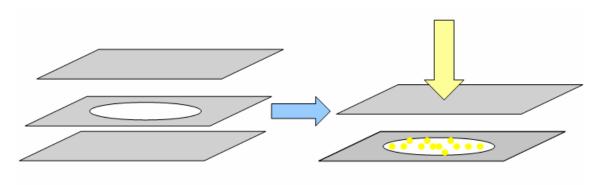


Figura 3.11. Esquema del montaje para la fabricación de precursores sólidos para ensayos de expansión libre.

3.3. Formulaciones bajo estudio.

A continuación se describen las formulaciones de los materiales compuestos que se han estudiado a lo largo de este trabajo. La nomenclatura utilizada para todas las muestras sigue el siguiente patrón:

Por ejemplo, la formulación PE40-10 estaría compuesta por polietileno de baja densidad como base polimérica, un 40% en peso de hidróxido de aluminio y un 10% en peso de agente espumante. Además, se ha utilizado el sufijo –s para aquellas muestras en las que no se ha utilizado el compatibilizante. Las tablas 3.8. y 3.9. muestran los porcentajes en peso de la composición de cada una de las muestras, incluyendo el resto de aditivos que se mantienen constantes en todas las formulaciones: activador, ayudante de proceso y antioxidante. No todas las muestras han sido sometidas a los mismos ensayos, ya que algunas se fabricaron específicamente para el estudio posterior de su estructura celular.

Formulación	LDPE	ATH	LLDPE-g-	ADC	Ox.	Ac. Est.	Antiox.
	(%)*	(%)*	MAH (%)*	(%)*	Zinc	(%)*	(%)*
					(%)*		
PE0-1	94.71	0	4	1	0.04	0.15	0.1
PE20-1	74.71	20	4	1	0.04	0.15	0.1
PE30-1	64.71	30	4	1	0.04	0.15	0.1
PE30-10	55.71	30	4	10	0.04	0.15	0.1
PE40-1	54.71	40	4	1	0.04	0.15	0.1
PE40-1s	58.71	40	0	1	0.04	0.15	0.1
PE50-1	44.71	50	4	1	0.04	0.15	0.1
PE50-10	35.71	50	4	10	0.04	0.15	0.1
PE50-10s	48.71	50	0	10	0.04	0.15	0.1
PE60-1	34.71	60	4	1	0.04	0.15	0.1
PE60-10	25.71	60	4	10	0.04	0.15	0.1
PE70-1	24.71	70	4	1	0.04	0.15	0.1

Capítulo 3. Formulación, procesado y caracterización de materiales compuestos poliméricos retardantes de llama

PE70-10	15.71	70	4	10	0.04	0.15	0.1

Tabla 3.8. Formulaciones bajo estudio con base polimérica LDPE. (*) Tanto por ciento en peso de la mezcla.

Formulación	EVA	ATH	LLDPE-g-	ADC	Ox. Zinc	Ac. Est.	Antiox.
	(%)*	(%)*	MAH (%)*	(%)*	(%)*	(%)*	(%)*
E0-1	94.71	0	4	1	0.04	0.15	0.1
E20-1	74.71	20	4	1	0.04	0.15	0.1
E30-1	64.71	30	4	1	0.04	0.15	0.1
E30-10	55.71	30	4	10	0.04	0.15	0.1
E40-1	54.71	40	4	1	0.04	0.15	0.1
E40-1s	58.71	40	0	1	0.04	0.15	0.1
E40-10	44.71	50	4	1	0.04	0.15	0.1
E60-1	34.71	60	4	1	0.04	0.15	0.1
E70-1	24.71	70	4	1	0.04	0.15	0.1
E70-10	15.71	70	4	10	0.04	0.15	0.1

Tabla 3.9. Formulaciones bajo estudio con base polimérica EVA. (*) Tanto por ciento en peso de la mezcla.

3.4. Técnicas experimentales de caracterización.

3.4.1. Técnicas de caracterización microscópica (SEM, FTIR).

3.4.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La caracterización de la morfología de las muestras (tanto de las materias primas como de los compuestos sólidos y espumados) se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio de la marca JEOL modelo JSM-820. Para ello las muestras se fracturaron tras un enfriamiento en nitrógeno líquido para garantizar que no hubiera deformaciones en la estructura celular o el polímero. A las muestras fracturadas se les realizó un recubrimiento de una capa conductora (oro) sobre la superficie en un evaporador y en atmósfera de argón. Las micrografías se han tomado utilizando un voltaje de 5.0kV.

Las micrografías realizadas sobre las muestras han servido para determinar los siguientes parámetros:

En los componentes de los materiales compuestos, fundamentalmente

se ha determinado el tamaño de la carga mineral (hidróxido de aluminio) y del

resultado de su descomposición (alúmina).

En los compuestos sólidos se ha observado la interfase carga mineral-

matriz polimérica para así determinar el grado de compatibilización entre ambos

componentes, de especial relevancia en las propiedades de los materiales finales.

También se ha podido así observar el grado de dispersión de las cargas y la orientación

de las mismas tras su moldeo por compresión.

■ En las espumas se ha observado, por un lado el grado de

compatibilización entre carga y polímero, así como la distribución de la carga a lo largo

de las paredes y aristas de la estructura; y en cuanto a la morfología de la estructura

celular se han determinado algunos parámetros (tamaño medio de celda, anisotropía,

densidad celular, tipo de celda) a partir del tratamiento de las imágenes mediante un

programa informático realizado en el grupo Cellmat del Departamento de Física de la

Materia Condensada¹².

3.4.1.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Los espectros FTIR se llevaron a cabo en un equipo Bruker de la serie Tensor 27 con un

interferómetro patentado RockSolid. Los métodos analíticos están estandarizados mediante el

software Opus. Las muestras no necesitan preparación y el resultado de la medida es una

gráfica del tanto por ciento de absorbancia frente al número de onda en el intervalo de

frecuencias 4000-600 cm⁻¹.

Las condiciones de experimentación han sido:

Resolución: 4 cm⁻¹.

- Número de barridos: 32

- Apertura: 6 mm.

Dosalusión do faco. O

- Resolución de fase: 8

Puntos del interferograma: 7110.

Las medidas FTIR nos han servido para la identificación de cada uno de los componentes de los

materiales compuestos, así como para tener una idea cualitativa de la proporción de los mismos

en estos materiales.

59

3.4.2. Técnicas de caracterización macroscópica (MFI, densidad, picnometría).

3.4.2.1. Determinación del índice de fluidez (MFI).

El ensayo se ha realizado utilizando un medidor de índice de fluidez marca ATS-FAAR, modelo Twelvindex. Para la medida de las masas resultantes se ha utilizado una balanza Mettler AE260 de precisión 0.1mg.

Se ha utilizado como parámetro de ensayo una temperatura de 130 ± 0.3 °C. Se introducen en el cilindro aproximadamente 5g de muestra en forma de granza, se comprime el material ejerciendo una presión manual mediante el vástago de carga. Se coloca dentro del cilindro el pistón cargado con 10kg y se deja transcurrir un tiempo de calentamiento de cinco minutos. El pistón desciende por gravedad y cuando el punto inferior de referencia alcanza el borde superior del cilindro, se pone en marcha el ensayo previamente programado, de forma que se realizan los cortes automáticamente. El intervalo de tiempo de corte programado ha sido escogido según las distintas formulaciones entre 15 y 180 segundos. Se pesan los extruidos una vez fríos.

El índice de fluidez en masa (MFI), expresado en gramos por 10 minutos, se calcula entonces mediante la expresión:

$$MFI(\theta, m_{nom}) = \frac{t_{ref} m}{t}$$

donde, θ es la temperatura de ensayo en °C; m_{nom} es la carga nominal en kg; t_{ref} es el tiempo de referencia (10min) en segundos; m es la masa media de los extruidos en gramos y t es el intervalo de tiempo ente dos operaciones de corte de un extruido en segundos.

3.4.2.2. Densidad.

Las medidas de densidad de las muestras sólidas y espumadas se han llevado a cabo utilizando un sistema de medida de densidades diseñado por Mettler para la balanza AT261. Este método se basa en el principio de Arquímedes, a partir del cual la densidad de un sólido se puede determinar con la ayuda de un líquido auxiliar de densidad conocida ρ_0 (agua destilada en este trabajo).

La forma de medir fue la siguiente:

- El material fue pesado en aire y en agua a una temperatura estable de 23°C. Estos pesos fueron registrados como P_{aire} y P_{agua} respectivamente.
- La densidad de la muestra se calcula entonces a partir de la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{P_{aire}}{P_{aire} - P_{agua}} \rho_0$$

donde ρ_0 es la densidad del agua a la temperatura a la que se realiza el experimento (23°C). Además es necesario tener en cuenta que en aire, la muestra experimenta también un empuje asociado a este fluido. Por tanto, para medir correctamente es necesario hacer una corrección de pesada, lo que se traduce en añadir la densidad del aire a la temperatura de medida ($\rho_{aire} = 1.2 \text{ kg/m}^3$), al resultado de esta ecuación.

 Se midieron para cada muestra cinco probetas. El resultado final de la densidad se consideró como la media aritmética de los cinco resultados. El error no superó en ningún caso el 2%.

3.4.2.3. Picnometría (contenido de celdas abiertas).

La fracción de celdas abiertas (C) fue medida utilizando un picnómetro de aire Eijkelkamp modelo 08.06 de Langer, diseñado para cumplir la norma ASTM D2856-94. El volumen medio de las muestras fue de 6 cm³. Las muestras caracterizadas fueron cortadas de los cilindros originales, no presentando pieles en las dos bases.

El equipo permite determinar el volumen de la cámara de medida antes y después de introducir la muestra. A partir de estos datos se determina el volumen de la muestra como V_q , de forma que dicho volumen viene dado por:

$$V_q = V_g (1 - C) + V_s$$

El término (1-C) es la fracción de celdas cerradas y V_g y V_s , volumen del gas y del sólido respectivamente, vienen dados por:

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

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

donde V_f es el volumen de la espuma y ρ_f y ρ_s son la densidad de la espuma y del sólido respectivamente. La ecuación para determinar el contenido de celdas abiertas es:

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

La desviación estándar presentada en este tipo de medida es un 1%.

3.4.3. Técnicas de análisis térmico (TGA/DTA/SDTA, DSC).

3.4.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA/DTG/SDTA).

La termogravimetría es una técnica englobada dentro de la familia de técnicas de análisis térmico, en la que la variación de la masa de una muestra se mide en función de la temperatura o del tiempo mientras la probeta se somete a un programa de calentamiento controlado.

En el campo de los materiales poliméricos, la termogravimetría es una técnica muy utilizada para la determinación del contenido de volátiles, aditivos o cargas habitualmente presentes en estos materiales¹³. También es posible obtener información cualitativa de las cinéticas y temperaturas de descomposición, estabilidad térmica e interacciones polímero-polímero o polímero-aditivo.

Durante esta investigación se han utilizado fundamentalmente dos métodos de ensayo diferentes, siendo la diferencia el tipo de atmósfera utilizada. El programa de calentamiento va de 50°C a 850°C, con una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Como atmósfera inerte se ha utilizado nitrógeno, y en los ensayos en los que se ha querido simular un proceso de combustión se ha utilizado una atmósfera de aire.

El módulo TGA utilizado, TGA/SDTA 851^e, Mettler Toledo GMBH, proporciona simultáneamente también una señal SDTA. La señal SDTA es la diferencia de temperatura medida en un punto cercano a la muestra y un programa de temperatura de de referencia frente al

tiempo/temperatura. La señal SDTA indica si una pérdida de masa en TGA es exotérmica o endotérmica, así como también mide variaciones en la diferencia de temperatura que no involucran cambios de masa.

Mediante la técnica acoplada de TGA y SDTA, con diferentes atmósferas y programas de calentamiento adecuados, se pueden determinar, entre otros, los siguientes parámetros:

- En los componentes de las formulaciones, tales como la base polimérica, la carga mineral o el agente espumante, la temperatura de inicio de la descomposición, la pérdida de masa o el residuo sólido. También, mediante SDTA y en atmósfera de aire se puede observar si las descomposiciones son endotérmicas o exotérmicas.
- En los materiales compuestos, ya sean sólidos o espumados, podremos obtener información sobre el comportamiento retardante de llama, mediante el análisis de la variación de las temperaturas de descomposición de la base polimérica con los diferentes contenidos de carga, la variación en la exotermicidad de las reacciones de descomposición en SDTA, la capacidad de crear un carbonizado de las muestras cargadas a partir del residuo sólido tras el ensayo, así como estudiar si existen diferencias en estas variables cuando las muestras ensayadas son sólidas y cuando tienen una estructura celular.

3.4.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido proporciona información precisa sobre diferentes propiedades térmicas de los componentes por separado de las distintas formulaciones, así como de los materiales compuestos. Esta información consiste en temperaturas y entalpías de fusión, temperaturas y entalpías de descomposición, índices de cristalinidad, etc.

El equipo utilizado para realizar las medidas ha sido un DSC $822^{\rm e}$ de la casa Mettler Toledo previamente calibrado con indio, zinc y plomo. Las probetas ensayadas se han tomado con un peso aproximado de 5.0 ± 0.5 mg y el programa de temperatura utilizado consta de tres ciclos como se especifica en la tabla 3.10.

ciclos	Intervalos de temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Atmósfera
borrado de historia	-40 a 200	10	N_2

Capítulo 3. Formulación, procesado y caracterización de materiales compuestos poliméricos retardantes de llama

térmica			
isoterma	200	- (3min)	N_2
recristalización	200 a -40	20	N_2
calentamiento	-40 a 450	10	N_2

Tabla 3.10. Programa de calentamiento al que se sometieron las muestras en la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

3.4.4. Técnicas de caracterización de las propiedades mecánicas (compresión a bajas velocidades de deformación, tracción, resistencia al impacto Charpy, flexión a 3 puntos, HDT, dureza Shore A/D, DMTA).

3.4.4.1. Ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación.

Los ensayos de compresión se han realizado en una máquina universal de ensayos tipo Instron (modelo 5500R6025) a una velocidad constante de deformación de 0.1s⁻¹ y hasta una deformación máxima del 75% del espesor inicial de la muestra. Todas las medidas han sido efectuadas a 23°C en un ambiente controlado, con una humedad relativa del 50%, acondicionándose previamente las probetas durante 48 horas en estas mismas condiciones.

Para las medidas se utilizaron muestras cilíndricas de 20mm de diámetro y altura 15mm en el caso de las muestras sólidas. En las muestras espumadas el diámetro es el mismo y la altura es variable en función del grado de expansión de las muestras. En este último caso se midieron muestras de distintas densidades, así como muestras obtenidas según distintos procesos de espumación. De los ensayos de compresión se han obtenido los parámetros: módulo de elasticidad o módulo de Young (E), esfuerzo de fluencia y energía absorbida al 50% de deformación.

3.4.4.2. Ensayos de tracción.

Los ensayos de tracción se han realizado con una máquina universal de ensayos Instron, modelo 5500R6025 de clase 0.5. Se ha utilizado una célula de carga de 1 kN de capacidad de clase 0.5%. y un extensómetro de tipo galgas de clase 0.5%. Como dispositivo de sujeción de probetas se utilizó un juego de mordazas de acción de cuña con caras planas estriadas. El control del ensayo y adquisición de datos se ha realizado a través del programa "BlueHill V 1.7" suministrado por Instron.

Tras el acondicionamiento de las probetas se miden las dimensiones de espesor y anchura de las mismas. Se posicionan las probetas en las mordazas por sus extremos anchos, cuidando su

alineación respecto al eje de la máquina y se colocan los extensómetros correspondientes a las características a determinar, considerando en ambos casos una distancia inicial entre las marcas de 50mm.

Se regula la velocidad de ensayo, utilizando 1mm/min para la determinación del módulo de elasticidad y 50mm/min para la determinación de esfuerzos y deformaciones en fluencia y rotura.

Se inicia el ensayo, registrándose automáticamente las curvas esfuerzo/deformación a partir de las cuales se determinarán los esfuerzos y deformaciones de fluencia y rotura, así como el módulo de elasticidad. Los ensayos se realizaron en una atmósfera controlada de 23°C y 50% de humedad, según la norma ISO 527 para la "Tracción a rotura de materiales plásticos", acondicionándose previamente las probetas durante 48 horas en estas mismas condiciones.

3.4.4.3. Ensayos de flexión a tres puntos.

Los ensayos de flexión a tres puntos se han realizado con una máquina universal de ensayos Instron, modelo 5500R6025 de clase 0.5. Se ha utilizado una célula de carga de 1 kN de capacidad de clase 0.5% y un extensómetro de tipo galgas de clase 0.5%. Un dispositivo de flexión a tres puntos que consta de dos soportes de radio 5mm y un elemento de carga central de radio 5mm. El control del ensayo y adquisición de datos se ha realizado a través del programa "BlueHill V 1.7" suministrado por Instron.

Tras el acondicionamiento de las probetas se miden las dimensiones de espesor y anchura de las mismas. Se ajusta la distancia de separación entre apoyos a 64mm. Se regula la velocidad de ensayo a 2mm/min. Se posiciona la probeta simétricamente en los dos soportes y se aplica la fuerza en el punto medio de la distancia entre apoyos.

Se inicia el ensayo, registrándose automáticamente las curvas esfuerzo/deformación a partir de las cuales se determinará el módulo en flexión y la resistencia y deformación en flexión para las muestras sólidas y espumadas. Los ensayos se realizaron en una atmósfera controlada de 23°C y 50% de humedad, acondicionándose previamente las probetas durante 48 horas en estas mismas condiciones. El tamaño de las probetas fue de 80×10×4mm.

3.4.4.4. Ensayos de resistencia al impacto Charpy.

El ensayo se ha realizado utilizando un péndulo de impacto marca Frank, modelo 53.566. La maza tipo Charpy varía en función del contenido de carga de las muestras, siendo de 25 julios

para la muestra PE0-1 sólida, de 2 julios para el resto de muestras sólidas, de 4 julios para las muestras espumadas con 0% y 20% en peso de ATH y de 2 julios para el resto de las espumas. Se han utilizado soportes rígidos para ensayos Charpy, con distancia entre apoyos de 62 ± 0.5mm y una entalladora de probetas para ensayos Charpy-Izod código 10.13100 marca ATS-FAAR con cuchilla tipo A de 0.25mm de radio. Se ha utilizado un reloj comparador de lectura de escala 0.01mm, para la medición de las dimensiones de la anchura de las probetas.

Tras el acondicionamiento de las probetas se miden las dimensiones de espesor y anchura remanente en el centro de cada uno de los especimenes de ensayo. Se ajusta la distancia entre apoyos a 62 ± 0.5 mm, de acuerdo con la norma ISO 179-1 para probetas tipo 1. El ensayo se realiza en las mismas condiciones utilizadas para el acondicionamiento (23°C; 50% humedad). Se realiza un ensayo en blanco, ajustando el aparato para que la pérdida de energía por fricción sea nula. Se eleva y se fija el péndulo. Se colocan las probetas sobre los apoyos del aparato, de manera que el martillo percutor golpee en el centro de la probeta. Se alinean las probetas entalladas, de forma que el centro de la entalla esté situado directamente en el plano de impacto. Se libera el péndulo y se registra la energía de impacto absorbida por la probeta. Se analiza el tipo de rotura que ha sufrido cada una de las probetas, codificándolo de acuerdo con lo indicado en la norma UNE_EN ISO 179-1 en rotura completa, bisagra o parcial.

3.4.4.5. Ensayos de determinación de la temperatura de flexión bajo carga (HDT).

El ensayo se ha realizado en un equipo estándar para la determinación de la temperatura HDT modelo A/3M, marca ATS-FAAR, dotado de un microprocesador para la determinación automática del grado HDT. El equipo posee tres estaciones de medida, permitiendo realizar el ensayo simultáneamente, sobre las tres probetas.

La norma de ensayo utilizada ha sido la UNE-EN ISO 75-1 para la determinación de la temperatura de flexión bajo carga para plásticos, utilizándose una masa de soporte de 89.900 ± 0.043 g para que el conjunto ejerza un esfuerzo de acuerdo con el método B de la norma de 0.45MPa.

Se recurrió a un baño termostático con agitación, conteniendo como líquido de inmersión un fluido térmico de base sintética "Beslux Term". Para la medición de la temperatura el equipo dispone de una sonda calibrada sumergida en el líquido de inmersión.

Tras el acondicionamiento de las probetas, se coloca cada una de ellas, de forma horizontal, bajo el indentador del soporte, en las estaciones de medida correspondiente. Se introduce cada

una de las estaciones en el baño calefactor y se deja estabilizar durante 5 minutos. Se programa el equipo para que la rampa de calentamiento sea de 120°C/h.

El ensayo se inicia de acuerdo con lo programado según norma, ajustándose automáticamente a cero cada uno de los indentadores de cada estación al llegar a la temperatura programada de inicio de ensayo. Dicho ensayo finaliza cuando el equipo detecta que el indentador de cada una de las tres estaciones se ha introducido la flecha como consigna (en el caso de las muestras bajo estudio 0.37mm) respecto de su posición de partida, indicando así la temperatura HDT detectada para cada estación.

3.4.4.6. Ensayos de dureza Shore A/D.

El ensayo se ha realizado mediante un durómetro Bareiss U72, escala Shore A/D, de incertidumbre $\pm 0.76^{\circ}$ Shore A/D. Se ha utilizado un micrómetro de exteriores de dos contactos, de lectura de escala 0.01mm para la medición de las dimensiones de la anchura y el espesor de las probetas.

Tras el acondicionamiento de las probetas (23°C; 50% humedad) se han medido las dimensiones de espesor de cada una de las muestras de ensayo. La dureza se mide situando sobre una superficie rígida, plana y horizontal la muestra en la misma posición y orientación, con un espesor mínimo de 4mm. Se aplica el pie de apoyo sobre la superficie de la muestra y se lee el valor de la escala después de 1s de contacto firme entre el pie de apoyo y la probeta.

3.4.4.7. Ensayos de análisis térmico dinámico mecánico (DMTA).

Para completar el estudio de propiedades mecánicas del material se ha realizado un análisis de su comportamiento viscoelástico mediante la técnica de análisis dinámico-mecánico (DMA o DMTA).

Las medidas a temperatura ambiente se han realizado en dos direcciones para localizar los posibles efectos de la anisotropía de la estructura celular de las muestras o de posibles orientaciones en la matriz polimérica. La primera, que denominaremos dirección perpendicular, corresponde a las medidas realizadas con el espesor de la muestra perpendicular a la dirección de espumación (y en el caso de las muestras sólidas, en la dirección perpendicular a la dirección en la que se ejerce la presión de compresión del material fundido), mientras que la otra dirección de medida, que denominaremos dirección paralela, se han realizado con el espesor de la muestra en la dirección paralela a la dirección de espumación (en las muestras sólidas, corresponde a la dirección paralela a aquella en la que se ejerce la presión).

La caracterización dinámico-mecánica de los materiales se ha llevado a cabo en un equipo DMA7 de la casa Perkin Elmer. La geometría de las muestras fue de 4×4×30mm³. Para todas las muestras se aplicó una deformación dinámica dentro del rango elástico del material.

Las medidas se han llevado a cabo sometiendo a las probetas a deformaciones de flexión mediante el sistema de flexión a tres puntos que aparece esquematizado en la figura 3.12. Los valores que se registran en un ensayo de DMA son la fuerza dinámica, la amplitud del desplazamiento y el desfase, que se utilizan para calcular parámetros relacionados con las propiedades del material. Los principales parámetros de obtenidos a partir de las medidas de DMA son:

- Módulo complejo (E*), es el módulo de elasticidad o módulo de Young. Se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$|E^*| = \frac{F}{L}g$$

donde F es el valor de la fuerza registrada, L la amplitud del desplazamiento y g el factor geométrico, que se calcula a partir de las dimensiones de las muestras y de la distancia entre apoyos.

 Módulo de almacenamiento (E'), que es proporcional a la energía almacenada elásticamente y reversible. Se calcula según la fórmula:

$$E' = |E| \cos \delta$$

Donde δ es el desfase entre la fuerza aplicada y la deformación producida.

 Módulo de pérdidas (E"), proporcional a la energía transformada en calor y perdida irreversiblemente, y es calculado según la expresión:

$$E'' = |E*| sen \delta$$

 Factor de pérdidas viscoelásticas (tan δ), que corresponde al cociente entre el módulo de pérdidas y el módulo de almacenamiento. Su valor varía entre cero para materiales completamente elásticos e infinito para materiales completamente viscosos.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

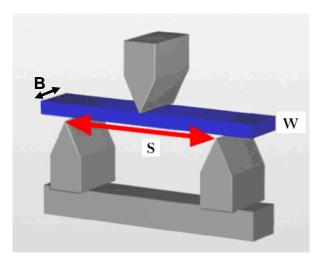


Figura 3.12. Posición de la probeta de ensayo en el sistema de flexión a tres puntos en DMA.

Las expresiones que proporcionan las magnitudes estudiadas para una configuración de flexión a tres puntos se muestran a continuación:

$$E' = \frac{S^3}{4BW^3} \left(1 + 2.85 \left(\frac{W}{S} \right)^2 - 0.84 \left(\frac{W}{S} \right)^3 \right) \frac{\Delta P}{\Delta Y} \cos \delta$$

$$E'' = \frac{S^3}{4BW^3} \left(1 + 2.85 \left(\frac{W}{S} \right)^2 - 0.84 \left(\frac{W}{S} \right)^3 \right) \frac{\Delta P}{\Delta Y} senS$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

siendo S la distancia entre los apoyos, W el espesor de la probeta y B la anchura de la probeta. ΔP e ΔY son los valores registrados de fuerza dinámica y desplazamiento dinámico.

Se han realizado dos tipos de ensayos, isotérmicos y dinámicos. Las condiciones de experimentación se exponen a continuación.

- Los ensayos isotérmicos se han efectuado a temperatura ambiente (23°C). La obtención de los valores del módulo de almacenamiento y factor de pérdidas se ha

realizado tras 10 minutos de aplicación de la solicitación mecánica. Para cada probeta se ha procedido a tres medidas en ambas direcciones, tal y como se ha explicado previamente, para asegurar la reproducibilidad de la medida. Los resultados presentados corresponden a la media de estas medidas.

- Las medidas dinámicas se han llevado a cabo en el rango de temperaturas de (30°C) a 90°C. Esta serie de medidas sólo se han realizado para los materiales en base polietileno de baja densidad (LDPE). La velocidad de calentamiento escogida es 5°C/min. Antes de cada medida se mantuvo la muestra a la temperatura de inicio durante 10min para así asegurar una temperatura homogénea durante la realización del ensayo. Como resultado de estas experiencias se han registrado las respuestas del módulo de almacenamiento, módulo de pérdidas y factor de pérdidas frente a la temperatura.

3.4.5. Técnicas de caracterización del comportamiento al fuego (LOI, PCS, cono calorimétrico).

3.4.5.1. Determinación del índice de oxígeno (LOI).

El índice de oxígeno (LOI, limiting oxygen index) se define como la mínima concentración de oxígeno en una mezcla oxígeno-nitrógeno necesaria para mantener una llama sobre la muestra ensayada. Su medida se realizó en un equipo de la marca FTT (fire testing technology) siguiendo las especificaciones de la norma ISO 4589. El valor de LOI da una medida comparativa muy útil de la inflamabilidad relativa de diferentes materiales. Mayores valores de LOI implican un mejor comportamiento al fuego. Se midieron cinco probetas de cada muestra, siendo este método generalmente reproducible con una precisión de \pm 0.5%.

Las muestras se almacenan a 23°C y 50% de humedad al menos durante 48 horas previas a la realización del ensayo. Estas probetas tienen unas dimensiones especificadas por la norma. La norma contempla también los materiales celulares. Las dimensiones pueden tener la siguiente tolerancia, (80-150)mm \times (10 ± 0.5) mm \times (5 ± 0.5) mm.

La temperatura de realización del ensayo fue 24.5 ± 0.1 °C. Los gases utilizados son nitrógeno, oxígeno y propano. Según el procedimiento de la norma se escoge un porcentaje de oxígeno de una mezcla de oxígeno y nitrógeno que envuelve la muestra en la chimenea. Una vez estabilizado el flujo se provoca la ignición de la muestra y se observa el comportamiento. Si el tiempo en el que se mantiene la llama después de la ignición es mayor de 180s, o la extensión de la llama está 50mm por debajo de la superficie superior de la muestra, entonces marcamos

una "X". Si por el contrario el tiempo en el que se mantiene la llama después de la ignición es menor de 180s, o la extensión de la llama está por encima de 50mm de la superficie superior de la muestra, entonces marcamos una "O". Si el resultado es una "X" se ensayará una nueva probeta con un valor de concentración de oxígeno menor que el anterior. Si el resultado es una "O" se ensayará una nueva probeta con un valor de concentración de oxígeno mayor que el anterior. El LOI de la muestra consistirá en horquillar estos resultados hasta encontrar el valor en el que pasamos de "X" a "O". Esta concentración de oxígeno será el valor de LOI, es decir, la cantidad mínima de oxígeno necesaria para mantener la llama sobre la muestra en las condiciones descritas.

Otras observaciones adicionales aportan datos interesantes sobre la inflamabilidad de las muestras, como es la aparición de gotas o partículas inflamadas, la calidad del humo generado, la formación de carbonizado tras la combustión del material, etc.

3.4.5.1. Bomba calorimétrica para la determinación del calor de combustión.

El calor de combustión se ha medido en una bomba calorimétrica de oxígeno modelo 1341 de la marca Parr, según la norma UNE-EN ISO 1716, correspondiente a ensayos de reacción al fuego para los productos de construcción. En este ensayo una muestra de masa especificada se quema bajo condiciones normalizadas, a volumen constante, en una atmósfera de oxígeno, en un calorímetro de bomba calibrado por combustión de ácido benzoico. El calor de combustión o poder calorífico superior (PCS) se calcula sobre la base del incremento de temperatura observado en el líquido donde está inmerso el recinto que contiene la muestra, teniendo en cuenta la pérdida de calor, el calor latente de vaporización del agua y el equivalente en agua del calorímetro.

El poder calorífico superior (PCS) es el calor de combustión de una sustancia cuando la combustión es completa y el agua producida ha quedado totalmente condensada en condiciones específicas.

El material cuyo PCS se desea determinar se coloca en un crisol (en forma de polvo o pastilla) dentro de la bomba calorimétrica y en contacto con el hilo que se conecta a los electrodos. Se agrega el oxígeno necesario para la combustión (30atm). La bomba calorimétrica se coloca dentro de un recipiente con agua y este dentro de la camisa adiabática. Una vez que se haya alcanzado el equilibrio térmico entre los distintos componentes del sistema, se enciende el agitador hasta que la temperatura se estabilice. Se conectan eléctricamente los electrodos de la bomba. En este momento el hilo conductor se torna incandescente y funde, quemando la

muestra, lo que resulta en un incremento de la temperatura. Se espera a que dicha temperatura se estabilice. Se realizaron 5 ensayos para cada muestra.

El cálculo del poder calorífico superior bajo volumen constante se obtiene de la siguiente fórmula en MJ/kg:

$$PCS(MJ/kg) = \frac{E(T_m - T_i) - b}{m}$$

donde E es el equivalente en agua del calorímetro, calculado previamente a partir de ácido benzoico, T_i es la temperatura inicial, T_m es la temperatura máxima, b es la corrección expresada en MJ necesaria para el poder calorífico de los combustibles utilizados durante el ensayo, por ejemplo el cable de encendido, o el ácido benzoico para la ayuda a la combustión; por último, m es la masa de la probeta.

3.4.5.3. Cono calorimétrico.

Los ensayos de cono calorimétrico se han realizado en un equipo de la marca FTT (Fire Testing Technology) según la norma ISO 5660. Las medidas se realizaron con un flujo incidente de 50 kW/m² (equivalentes a 779°C según la calibración del equipo), y un volumen de flujo del orificio de salida de 24 L/s. Se midieron tres probetas de cada muestra, con unas dimensiones de 100mm × 100mm × 4mm.

Los fuegos difieren crucialmente en su transporte de masa y energía, definidos por características como flujo de calor aplicado, temperatura, escala y ventilación. Su comportamiento puede dividirse en tres fases:

- Ignición: Es el comienzo de una combustión con llamas, caracterizada por una fuente de ignición (llama, cigarro, cable incendiado, etc.), pequeña escala (cm), temperaturas ambienten el rango de las temperaturas de ignición (600-700K) y alta ventilación.
- Desarrollo del fuego: La continuación de una combustión con llama en esta fase de crecimiento del fuego viene caracterizada por un flujo de calor externo (sobre los 20-60kW/m2), escala mayor (dm o m), temperaturas ambiente por encima de la temperatura de ignición (700-900K) y también por la alta ventilación.
- Fuego completamente desarrollado: Esta fase se caracteriza por un flujo externo de calor alto (>50kW/m2), larga escala (>m), temperaturas ambiente por encima de la temperatura de auto-ignición (>900K) y baja ventilación.

Estos diferentes escenarios ponen de relieve diferentes propiedades del fuego y de los materiales, algunas de ellas se citan a continuación:

- Ignición.
 - o Ignitabilidad (tiempo de ignición, velocidad de pérdida de masa crítica o flujo de calor para la ignición, temperatura de ignición, etc.).
 - o Inflamabilidad (comportamiento de extinción bajo condiciones ambiente después de retirar la llama).
- Desarrollo del fuego.
 - Propagación de la llama (velocidad de crecimiento del fuego, propagación de la llama con flujo opuesto y ayudado por el viento, etc.).
 - o Velocidad de liberación de calor.
 - o Liberación de calor/carga de fuego.
- Fuego completamente desarrollado.
 - o Penetración de calor.
 - o Penetración del fuego/resistencia al fuego.
 - o Calor liberado/carga de fuego.

Las medidas de cono calorimétrico determinan algunos de los parámetros relacionados con estas propiedades, entre ellos: velocidad de liberación de calor (HRR), máximo de la curva de liberación de calor (PHRR), tiempo de ignición (t_{ig}), velocidad media de pérdida de masa (AMLR), calor total liberado (THR), etc.

A partir de las medidas de cono calorimétrico se han desarrollado algunos índices con el fin de simplificar la interpretación de los resultados. Destacamos aquí dos de cierta relevancia, que aparecen en la literatura y en algunas normas sobre la reacción al fuego de los materiales:

- FPI (Fire Performance Index), definido como la razón entre el tiempo de ignición y el máximo de la curva HRR:

$$FPI(s \cdot kW^{-1} \cdot m^2) = \frac{t_{ig}}{PHRR}$$

- FIGRA (Fire Growth Rate), definido como el máximo de la curva HRR dividido por el tiempo al que este pico ocurre:

$$FIGRA(kW \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}) = \frac{PHRR}{t_{PHRR}}$$

De este modo, para un mejor comportamiento al fuego son deseables un mayor valor del índice FPI y un menor valor del índice FIGRA.

3.5. Caracterización preliminar de materias primas y formulaciones bajo estudio.

Con el fin de determinar con precisión cuáles deben ser los parámetros críticos adecuados para la espumación de los materiales compuestos es necesario en primer lugar hacer una caracterización preliminar tanto de las materias primas iniciales, como de los compuestos mezclados, así como de los precursores sólidos moldeados por compresión. A continuación se exponen los resultados obtenidos de esta caracterización según algunas de las técnicas experimentales descritas en el apartado anterior.

3.5.1. Caracterización de las materias primas.

Base polimérica.

Los polímeros utilizados en la formulación de los materiales compuestos han sido polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA). A continuación se describen los resultados de la caracterización de los polímeros comerciales utilizados en las mezclas según los ensayos más habituales¹⁴.

La figura 3.13 muestra las curvas resultantes del análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras cuando éstas se han sometido a un programa de 50°C a 850°C, con una velocidad de calentamiento de 20°C/min y en atmósfera de aire. Debido a que se utiliza una atmósfera que contiene oxígeno, esta descomposición es termo-oxidativa. En el caso del LDPE y el LLDPE esta degradación tiene lugar en un único paso, en el que se forman radicales por escisión de las cadenas de etileno. El rango de temperaturas en el que tiene lugar la descomposición está entre 320-550°C, estando adelantada la del polietileno de baja densidad (LDPE) en relación a la del LLDPE en torno a 30°C.

Por su parte, la degradación termo-oxidativa del EVA tiene lugar en dos etapas¹⁵, la primera corresponde a la pérdida de ácido acético (comenzando en torno a los 300°C), mientras que la segunda corresponde a la escisión de las cadenas de etileno.

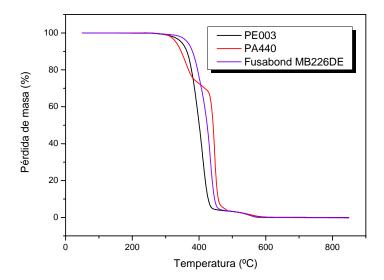
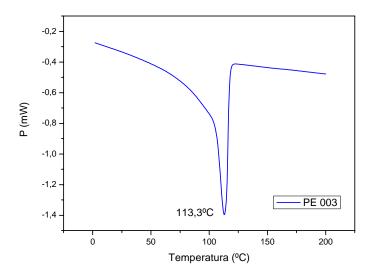
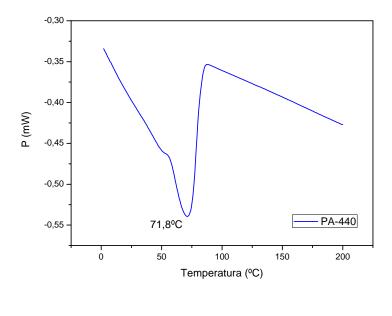


Figura 3.13. Curvas resultantes del análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras PE-003, PA440 y Fusabond MB226DE.

Para la determinación de la temperatura de fusión de los polímeros, se ha recurrido a técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las curvas resultantes del segundo calentamiento se muestran en la figura 3.14.





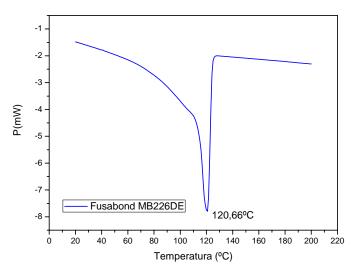


Figura 3.14. Curvas resultantes del ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las muestras PE-003, PA440 y Fusabond MB226DE.

También se ha llevado a cabo una caracterización mediante espectrometría infrarroja (FTIR). La figura 3.15 muestra los espectros obtenidos para los polímeros utilizados. El LDPE y el LLDPE presentan espectros prácticamente idénticos, sólo un pico distinto a 1700cm⁻¹ que podría corresponder al anhídrido maleico^{16,17}. También se observan los picos característicos de los enlaces C=O del EVA a 1736 y 1236cm^{-1 15,18}.

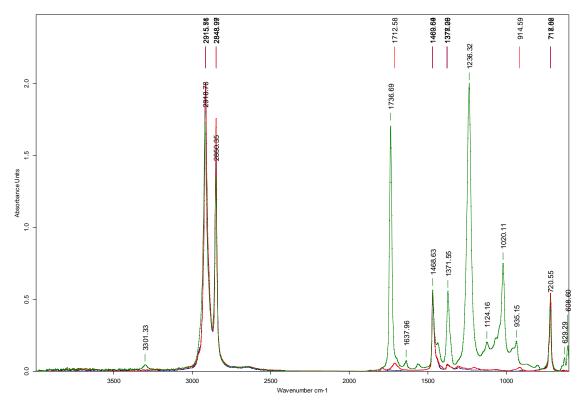


Figura 3.15. Espectros FTIR obtenidos para las muestras PE-003(naranja), PA440 (verde) y Fusabond MB226DE (rojo).

Carga mineral (hidróxido de aluminio).

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la caracterización del grado Apyral 24 de hidróxido de aluminio.

La figura 3.16 ilustra las curva resultante del análisis termogravimétrico (TGA) de una muestra de ATH sometida a un programa de 50°C a 850°C, con una velocidad de calentamiento de 20°C/min y en atmósfera de aire. Aunque la pérdida de masa se inicia a los 190°C, su velocidad de pérdida se hace notable a partir de los 225°C. La pérdida total de masa es del 35%.

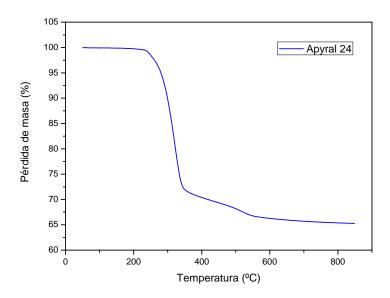


Figura 3.16. Curva resultante del análisis termogravimétrico (TGA) de una muestra de Apyral 24 (ATH).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) (figura 3.17) nos muestra la descomposición endotérmica del hidróxido de aluminio (ATH), cuyo máximo de absorción de calor en la reacción de descomposición tiene lugar en torno a los 330°C.

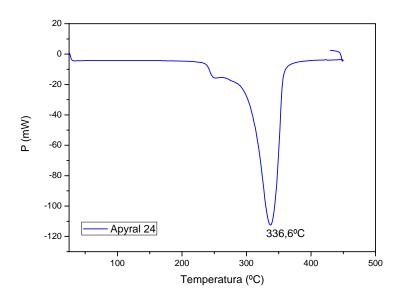


Figura 3.17. Curva resultante del ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de una muestra de Apyral 24.

El espectro FTIR resultante de una muestra de Apyral 24 se ha representado en la figura 3.18. Puede apreciarse en ésta los picos característicos del hidróxido de aluminio¹⁹, que se resumen en la tabla 3.11.

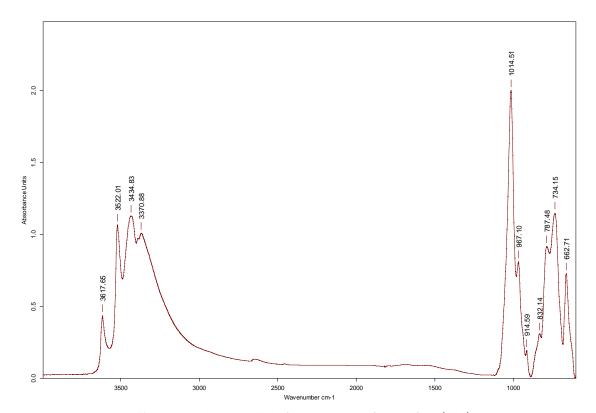


Figura 3.18. Espectro FTIR de una muestra de Apyral 24 (ATH).

OH-Stretch	OH-Bind	No asignados	Al-O Stretch
3616.6	1015.2	909.1	
3518.6		826.4	741.8
3428.2	964.3	794.9	
3378.4	13.1.6		

Tabla 3.11. Números de onda característicos en FTIR del hidróxido de aluminio¹⁹.

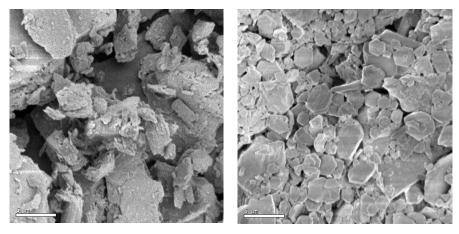


Figura 3.19. Imágenes SEM del grado Apyral 24 (izquierda) y del óxido de aluminio (derecha).

Por último. la figura 3.19 muestra las imágenes al microscopio electrónico de una muestra de Apyral 24 y otra de su producto de descomposición, óxido de aluminio, donde se aprecia con claridad la forma laminar de estas cargas y su hábito cristalográfico hexagonal. El tamaño medio de las partículas de hidróxido de aluminio está estimado en 8µm.

Agente espumante.

También se realizó el análisis termogravimétrico de una muestra de agente espumante (ADC) sometida a un programa de 50°C a 850°C, con una velocidad de calentamiento de 20°C/min y en atmósfera de aire. El resultado se muestra en la figura 3.20. La descomposición del azodicarbonamida presenta 3 caídas en su termograma, de las cuales sólo la primera es la utilizada para la liberación de los gases que darán lugar a una estructura celular en las muestras sólidas. Esta descomposición comienza alrededor de los 210°C. Debido a que esta temperatura tan elevada podría provocar la degradación del hidróxido de aluminio durante la espumación, las formulaciones incluyen un activador (óxido de zinc) cuya función es reducir el inicio de la descomposición del agente espumante a 170°C.

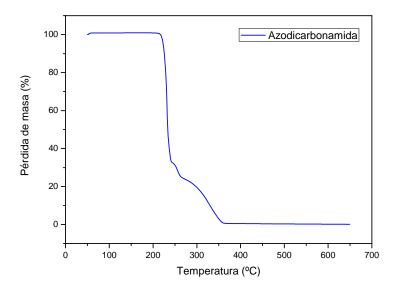


Figura 3.20. Curva resultante del análisis termogravimétrico (TGA) de una muestra de azodicarbonamida (ADC).

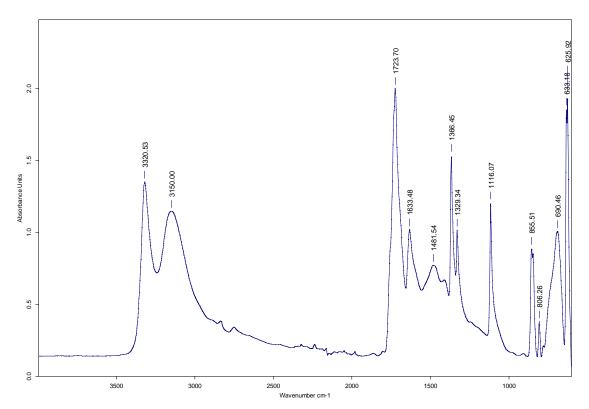


Figura 3.21. Espectro FTIR de una muestra de azodicarbonamida (ADC).

3.5.2. Caracterización de los materiales compuestos y precursores sólidos.

Se han determinado ciertos parámetros característicos en los materiales compuestos con distintos contenidos de carga mineral, así como en los precursores sólidos fabricados por compresión. La tabla 3.11. da cuenta de estas medidas.

La densidad experimental de los precursores sólidos, materiales obtenidos a partir de la granza moldeada por compresión, se acerca considerablemente a la densidad calculada teóricamente para los materiales compuestos con distintos contenidos de carga, como se puede observar en la figura 3.22. Esta precisión en la densidad de los precursores sólidos será importante para evitar atrapes de gas que pueden provocar efectos no deseados en la generación de estructuras celulares.

El índice de fluidez de la granza medido para las distintas formulaciones crece, como era de esperar, al aumentar el contenido de carga mineral. Además, también se observa la reducción del MFI debido a la presencia de un compatibilizante de menor índice de fluidez que la matriz polimérica base. Este compatibilizante introduce un comportamiento reológico distinto de los materiales, como ha sido reportado en diversas publicaciones²⁰.

Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se han determinado la temperatura de fusión de la matriz polimérica y la cristalinidad de los materiales compuestos. La temperatura de fusión no varía con el contenido de carga mineral. Asimismo, la cristalinidad no presenta variaciones notables.

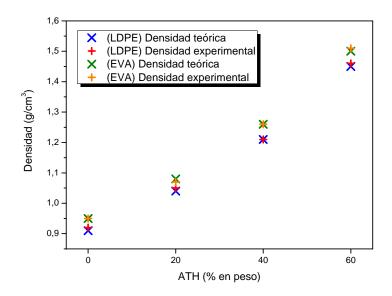


Figura 3.22. Densidad teórica frente a densidad experimental en los precursores sólidos en base EVA y LDPE con contenidos variables de carga mineral (ATH).

Por último, la medida del calor de combustión (PCS) de las diferentes formulaciones muestra cómo una disminución de la cantidad de material polimérico en las muestras conduce a una reducción de los valores del poder calorífico de las muestras.

Precursores	Dureza	Densidad	MFI	T _m	Cristalinidad	PCS
sólidos	Shore	(g/cm ³)	(g/10min)	(°C)	(%)	(MJ/kg)
	(°)		[130°C;			
			10kg]			
E0-1	A82	0.95	8.4	70.0	11.1	37.2
E20-1	A87	1.07	6.6	70.1	11.9	30.8
E40-1	A91	1.26	4.6	70.3	9.5	24.6
E40-1s	A83	1.25	4.9	70.1	9	25.0
E60-1	A97	1.51	1.4	70.0	9.8	14.8
PE0-1	D50	0.92	6.9	110.6	42.3	47.0
PE20-1	D54	1.05	5.2	111.0	41.4	39.7

Capítulo 3. Formulación, procesado y caracterización de materiales compuestos poliméricos retardantes de llama

PE40-1	D63	1.21	3.3	111.2	45.9	28.8
PE40-1s	D58	1.23	5.2	110.5	38.1	28.7
PE60-1	D66	1.46	1.1	111.9	43.7	16.5

Tabla 3.11. Valores medidos para los precursores sólidos de algunos parámetros para su caracterización.



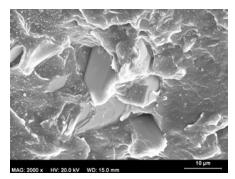


Figura 3.23. Imágenes SEM de dos muestras donde se observa la acción del compatibilizante (PE40-1s (izquierda) y PE40-1 (derecha)).

Por último, la figura 3.23 muestra la acción del agente compatibilizante a la hora de conseguir una buena adhesión entre carga mineral y polímero. La imagen de la muestra sin compatibilizante (PE40-1s), presenta las partículas de hidróxido de aluminio desligadas de la matriz polimérica, mientras que la imagen de la muestra compatibilizada (PE40-1) ilustra las cargas integradas en la matriz polimérica, habiéndose creado una interfase de unión de tipo químico, debida a la acción del anhídrido maleico injertado en las cadenas de LLDPE.

¹ Thermoplastic polymer additives. Theory and practice, Lutz J.T., Ed., Marcel Dekker, Inc. NY 1989.

² Ingeniería de los materiales poliméricos, Vol. 2, Ramos Carpio M.A., EFCA S.A., Madrid 2007.

³ Richardson T, Composites, a design guide, Industrial Press, NY 1987.

⁴ Kashiwagi T, Gilman JW, Nyden MR, Polymer combustion and new flame retardants, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1998.

⁵ Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites, Zanetti M., Bracco P., Costa L., Polymer degradation and stability, 85 (2004) 657.

⁶ Whitely RH, Elliot PJ, A cone calorimeter study of the effects of alumina trihydroxide and magnesium hydroxide on the burning behaviour of an ethylene-vinyl acetate copolymer. Fire and Materials International Conference, VA (1993) 91.

⁷ Ciencia y tecnología de materiales poliméricos, Vol.1, CSIC, Madrid 2004.

⁸ Batthi AS, Dollimore D, The thermal decomposition of azodicarbonamide, Thermochimica Acta 76 (1984) 63.

⁹ Hidalgo F, Diseño optimizado de los parámetros de proceso en la fabricación de espumas de poliolefina reticulada mediante moldeo por compresión, PhD Tesis, Grupo CellMat, Valladolid 2008.

¹⁰ Rheology of filled polymers, Malkin A.Y., Filled Polymers I, Advances in polymer science 96, Springer-Verlag, Moscow 1990.

Extrusion. The definitive processing guide and handbook, Giles H.F., Wagner J.R., Mount E.M., Plastics Design Library, William Andrew Inc, NY 2005.

¹² Pinto J, Rodríguez-Pérez MA, de Saja Sáez JA, Development of an ImageJ macro to characterize the cellular structure of polymeric foams, póster presentado dentro del congreso GEP2009, Valladolid.

¹³ Hull R, Kandola BK, (Eds.) Fire Retardancy of Polymers, Royal Society of Chemistry, Cambridge 2009.

¹⁴ Methods of experimental physics: Vol. 16, Polymers, Part B, Crystal structure and morphology, Fava R.A. Ed, Academic Press 1980.

¹⁵ Allen NS, Edge M, Rodríguez M, Aspects of the thermal oxidation of ethylene vinyl acetate copolymer, Polymer Degradation and Stability 68 (2000) 363.

¹⁶ Zhang Y, Chen J, Funcionalization of poliolefins with maleic anhydride in melt state through ultrasonic iniciation, Polymer 47 (2006) 4750.

17 Maleic ahydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction,

Sclavons M., Laurent M., Devaux J., Carlier V., Polymer 46 (2005) 8062.

¹⁸ Infrared and Raman Characteristic group frequencies, Socrates G., John Wiley and sons, LTD, NY

¹⁹ Oxides and hydroxides of aluminum, Wefers K., Misra C., Alcoa Laboratories, 1987.

²⁰ Influence of maleic anhydride grafting on the rheological properties of polyethylene terephthalatestyrene butadiene blends, Sánchez-Solís A., Calderas F., Manero O., Polymer 42 (2001) 7335.

Capítulo 4. Procesos de espumación y análisis de estructuras
celulares en materiales compuestos poliméricos con altos contenidos de cargas minerales retardantes de llama

Índice

- 4.1. Introducción.
- 4.2. Descripción técnica del proceso de espumación.
- 4.2.1. Espumación bajo presión de un pistón (alta presión) o método de moldeo por compresión mejorado.
- 4.2.2. Espumación bajo presión de aire (baja presión).
- 4.2.3. Espumación libre.
- 4.3. Relación de muestras.
- 4.4. Solubilidad y difusión de los gases hinchantes en el polímero fundido.
- 4.5. Análisis de estructuras celulares.
- 4.5.1. Diferencias en la estructura celular derivadas del cambio en el tipo de proceso de espumación.
- 4.5.2. Diferencias en la estructura celular derivadas del cambio en el grado de expansión.
- 4.5.3. Diferencias en la estructura celular derivadas del cambio en la cantidad de carga mineral.
- 4.5.4. Diferencias en la estructura celular derivadas de la ausencia/presencia de un agente compatibilizante.
- 4.5.5. Diferencias en la estructura celular derivadas del cambio en la cantidad de agente espumante.
- 4.6. Rango de estructuras celulares de los materiales obtenidos.

4.1. Introducción.

Los plásticos celulares consisten en un mínimo de dos fases, una matriz polimérica sólida y una fase gaseosa que habitualmente se obtiene mediante la acción de un agente hinchante. En presencia de cargas de tipo fibras o partículas minerales que realicen una función específica dentro de la composición, como el caso que nos ocupa con el hidróxido de aluminio (ATH), tendremos más de una fase sólida presente.

La generación de una estructura celular en materiales poliméricos puede llevarse a cabo por medios mecánicos, químicos o físicos. Algunos de los métodos más usados son¹:

- Descomposición de agentes espumantes químicos, que generan gases (nitrógeno, dióxido de carbono. etc..) por aplicación de calor o como resultado del calor de reacción exotérmico durante la polimerización.
- Introducción mecánica de gases dentro del sistema polimérico (fundido, en solución o suspensión), quedando atrapadas las burbujas de gas en la matriz.
- Volatilización de líquidos con un bajo punto de ebullición (tales como fluorocarbonos o cloruro de metileno) dentro de la masa polimérica como resultado del calor de reacción exotérmico o por aplicación de calor.
- Expansión de un gas disuelto en la masa polimérica por reducción de la presión en el sistema.
- Incorporación de microesferas huecas dentro de la masa polimérica. Estas microesferas huecas pueden consistir en esferas de vidrio o plástico.
- Expansión de esferas que contienen gases por aplicación de calor, o expansión de las mismas en la masa polimérica por calor de reacción.

El método de espumación aquí utilizado es el moldeo por compresión, en el que se produce el llenado de un molde mediante un proceso de expansión de una fase gaseosa en el polímero fundido. Esta fase gaseosa se generará por la descomposición de un agente espumante químico, el azodicarbonamida, que produce nitrógeno y monóxido de carbono entre otros gases. Una bajada de presión provocará la separación del gas disuelto en el polímero fundido, quedando el gas atrapado en la fase sólida por enfriamiento de la misma. El sistema gaspolímero fundido ideal es aquel en el que el agente espumante está completamente disuelto y uniformemente dispersado.

4.2. Descripción técnica del proceso de espumación.

Con el fin de determinar las diferencias en la estructura celular, y consecuentemente en las relaciones estructura-propiedades de las espumas resultantes, se han llevado a cabo experiencias mediante tres técnicas diferentes de espumación, cuya diferencia radica en la presión ejercida sobre la muestra en el momento de la expansión. Se describen a continuación estos tres procesos:

- Espumación bajo presión de un pistón (alta presión) o método de moldeo por compresión mejorado².
- Espumación bajo presión de aire (baja presión).
- Espumación libre.

4.2.1. Espumación bajo presión de un pistón (alta presión) o método de moldeo por compresión mejorado.

El moldeo por compresión mejorado es un proceso de espumación en el que la espuma crece bajo la presión ejercida por un pistón que continuamente está en contacto con la muestra en el momento de la expansión (figura 4.1). De esta forma se consigue una mejor difusión del gas hinchante en el polímero fundido, al mismo tiempo que el grado de expansión deja de estar controlado por la concentración de agente espumante en el precursor y pasa a estarlo por el movimiento del pistón. Este método a dado lugar a estructuras celulares más homogéneas y a interesantes relaciones estructura-propiedades. Mediante este método se han conseguido tamaños de celda menores de las 100 micras para muestras por debajo del 60% en peso de carga mineral.

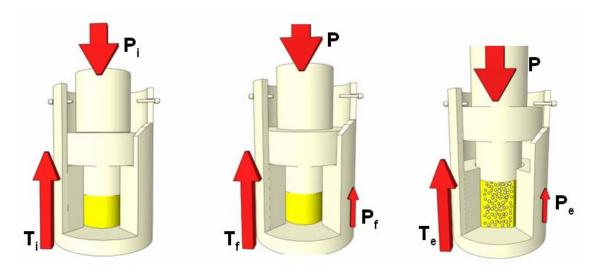


Figura 4.1. Representación esquemática del proceso de espumación mediante el moldeo por compresión mejorado, en el que la densidad final de la muestra está controlada por el movimiento del pistón.

Esta técnica de espumación se ha llevado a cabo en una prensa hidráulica que lleva incorporado un lector electrónico de presiones. El precursor sólido obtenido mediante la compresión de la granza de las distintas formulaciones se introduce en el molde de espumación (figura 4.2). Previamente se ha aplicado un lubricante consistente en una mezcla de PTFE y silicona líquida (marca RS) en el interior del molde para facilitar el desmoldeo de la espuma una vez enfriada. El molde se cierra con el pistón de modo que éste está en contacto con la muestra y todo el conjunto es estanco, esto es, no habrá durante el proceso de generación del gas previo a la despresurización ni entradas ni salidas de líquidos y/o gases. A continuación el molde se rodea de unos calentadores sujetos mediante abrazaderas. Estos calentadores están conectados a un controlador de temperatura. El montaje completo se lleva a la prensa hidráulica, donde el pistón de la misma ejercerá una presión inicial (~ 8 MPa) sobre el pistón del molde previa al calentamiento inicial. Asimismo, se han utilizado dos termopares de control. El primero colocado entre el molde y los calentadores se sitúa para controlar la temperatura de consigna. El segundo, colocado en la base del molde, nos da la lectura más aproximada a la temperatura de la muestra.

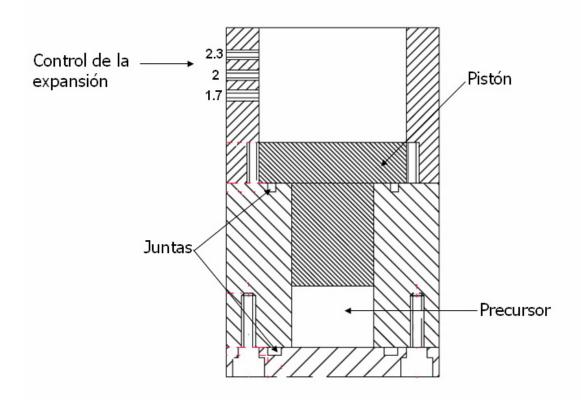


Figura 4.2. Molde de espumación utilizado para la fabricación de probetas cilíndricas.

La presión inicial sobre el molde se fijó en 80 bares. El proceso de calentamiento de la muestra se llevó a cabo en tres etapas, con el fin de conseguir una mayor homogeneidad de la temperatura en todo el volumen de la muestra. La rampa de temperaturas consiste en tres etapas. La etapa inicial es de calentamiento del molde y la muestra, y ha sido de 100°C para las muestras en base LDPE y 60°C para las muestras en base EVA. Esta temperatura se mantiene hasta que la lectura en el termopar de la base se estabiliza. Así aseguramos una correcta homogeneidad a lo largo de toda la muestra. Durante esta primera etapa la presión no varía significativamente. El segundo tramo de temperaturas tiene como objetivo la fusión del polímero, sin llegar aún a la temperatura de descomposición del agente espumante. Tanto para las muestras en base LDPE como EVA se escogió una temperatura de 150°C. Este cambio de estado del polímero conlleva un aumento de presión en el molde, debido al aumento de volumen experimentado por la base polimérica al pasar al estado fundido. En el momento en que la temperatura del termopar de la base y la presión se han estabilizado, se pasa a la tercera y última etapa de espumación. La temperatura escogida para la espumación ha sido de 180°C para todas las muestras. Suficiente para la descomposición del azodicarbonamida, activado mediante el óxido de zinc, pero por debajo del inicio de la descomposición del hidróxido de aluminio, que comienza entre 190-200°C. Esta temperatura se mantiene hasta que la presión generada por el agente espumante se estabiliza, momento en que se ha dejado de generar gas en el interior de la muestra y éste está disuelto en la base polimérica y uniformemente dispersado (como se comprobará más adelante). En este momento, la presión en el interior del molde se libera de modo que la expansión esté controlada por el movimiento del pistón del molde, constantemente en contacto con la muestra. El grado de expansión final de la espuma está controlado por el diseño del molde, preparado para obtener tres grados distintos de expansión (1.7, 2 y 2.3). El enfriamiento del molde se lleva a cabo sumergiéndolo en agua durante unos minutos, suficientes para asegurarnos de que el polímero pase de nuevo al estado sólido, y el gas hinchante deje de difundirse en la matriz.

La figura 4.3 muestra las curvas típicas del proceso de espumación para la presión y la temperatura del termopar de la base frente al tiempo para una muestra en base LDPE con un 40% en peso de carga mineral.

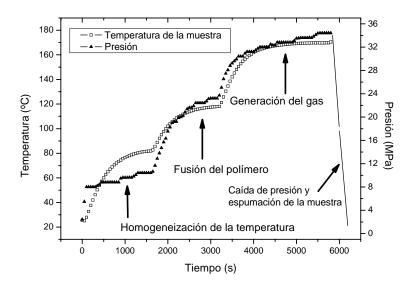


Figura 4.3. Curvas de presión y temperatura de muestra en el proceso de espumación a alta presión.

4.2.2. Espumación bajo presión de aire (baja presión).

Este proceso se lleva a cabo en un molde estanco igual al representado en la figura 4.2., en el que se sitúa el precursor sólido, estando éste en contacto con una cámara de aire atrapada entre el pistón y la muestra (figura 4.4). El volumen de aire encerrado en el molde ha sido de 0.94 cm³, siendo el volumen de la muestra de 4.71cm³.

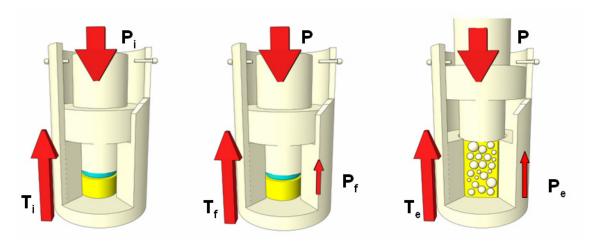


Figura 4.4. Representación esquemática del proceso de espumación a baja presión o presión de aire. La densidad final de la muestra sigue estando controlada por el movimiento del pistón.

Por acción del calentamiento del molde (el montaje completo es idéntico al descrito en el apartado anterior), al mismo tiempo que el polímero funde y el agente espumante comienza a liberar el gas hinchante, el aire caliente situado en la parte superior a la muestra expande ejerciendo una presión sobre la muestra. El calentamiento se ha realizado en tres etapas idénticas a las descritas en el anterior apartado. Este método consigue una mayor solubilidad del gas hinchante en el polímero fundido en comparación con el método descrito a continuación de espumación libre, generando estructuras celulares mejoradas, que sin embargo no igualan en homogeneidad y reducción del tamaño de celda a las obtenidas mediante el método a alta presión. Las presiones alcanzadas dentro del molde en el momento de la generación del gas son menores que las del método anterior. La despresurización tendrá lugar cuando la presión generada por el gas hinchante se estabilice. El enfriamiento se lleva a cabo mediante la inmersión del molde en agua, del mismo modo que en el método de alta presión. Para facilitar el desmoldeo de la muestra se utilizó un lubricante consistente en una mezcla de PTFE y silicona líquida (marca RS).

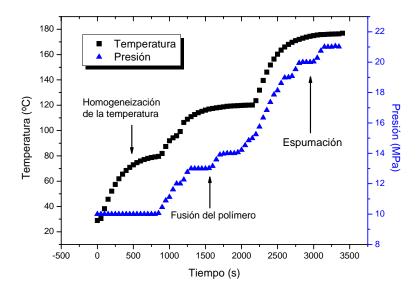


Figura 4.5. Curvas típicas de presión y temperatura de muestra en el proceso de espumación a baja presión o presión de aire.

La figura 4.5 muestra las curvas del proceso de espumación para la presión y la temperatura del termopar de la base frente al tiempo para una muestra en base LDPE con un 40% en peso de carga mineral. Nótese que las presiones son más bajas que en el moldeo por compresión mejorado (alta presión). En el anterior método llegábamos a los 34 MPa (momento en el que la presión se estabilizaba), mientras que en este método llegamos a los 21 MPa. Veremos a continuación que las condiciones de presión y temperatura son determinantes a la hora de asegurar si el gas hinchante está efectivamente disuelto en el polímero fundido.

4.2.3. Espumación libre.

En este proceso el gas generado por la descomposición del agente espumante químico se expande libremente bajo presión atmosférica (0.1 MPa). A esta presión se consigue una baja difusión del gas en el polímero fundido, y el grado de expansión está sujeto a la concentración de agente espumante en el precursor sólido. Así, la densidad final de la espuma depende de la formulación de la mezcla previa. Un esquema de este proceso se muestra en la figura 4.6.

El molde utilizado en este proceso ha sido el mismo descrito en las secciones anteriores. El precursor se introduce en el molde y el conjunto se mete en un horno que previamente se ha llevado a la temperatura de espumación (180°C). El tiempo de espumación es del orden de 18 minutos, momento en el que se alcanza el grado de expansión deseado (1.7), para obtener una densidad relativa equivalente al resto de las muestras (0.59). Una vez espumado, el molde se enfría con aire mediante una pistola conectada a un compresor de aire. Para facilitar el

desmoldeo de la muestra se utilizó un lubricante consistente en una mezcla de PTFE y silicona líquida (marca RS).

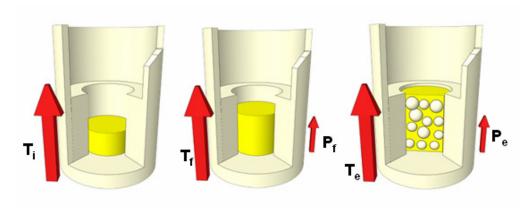


Figura 4.6. Espumación libre.

Considerando que no hay difusión en las cargas minerales, junto con la baja resistencia a la expansión del polímero fundido sin reticular, la espumación dará como resultado estructuras celulares formadas por escapes de gas y con grandes efectos de coalescencia, como se verá más adelante. Además, algunas muestras con contenidos de carga mineral del 60% en peso colapsan durante el proceso de espumado.

4.3. Relación de muestras y sus densidades.

Las muestras sometidas a los distintos procesos de espumación varían fundamentalmente en su composición y grado de expansión. En la tabla – se listan las distintas espumas obtenidas, indicando el polímero base (polietileno de baja densidad (PE) o el copolímero de etileno y acetato de vinilo €), el porcentaje de hidróxido de aluminio (de 0% a 70% en peso), la cantidad de agente espumante (1% o 10% en peso), la ausencia (s)/presencia de compatibilizante, el proceso de espumación al que han sido sometidas (alta presión, baja presión o espumación libre), así como la densidad relativa obtenida.

Muestra	Sistema de espumación	Densidad nominal relativa
PE0-1 E _{ap}	Alta presión	0.59
PE0-1 E _{bp}	Baja presión	0.59
PEO-1 E _I	Espumación libre	0.59
PE20-1 E _{ap}	Alta presión	0.59
PE20-1 E _{bp}	Baja presión	0.59
PE20-1 E _I	Espumación libre	0.59

PE30-1 E _{ap}	Alta presión	0.59
PE30-10 E _{ap}	Alta presión	0.59
PE40-1 E _{ap}	Alta presión	0.59
PE40-1 E _{bp}	Baja presión	0.59
PE40-1 E _I	Espumación libre	0.59
PE40-1 E _{GE2}	Alta presión	0.50
PE40-1 E _{GE3}	Alta presión	0.43
PE40-1s E _{ap}	Alta presión	0.59
PE40-1s E _{bp}	Baja presión	0.59
PE40-1s E _I	Espumación libre	0.59
PE50-1 E _{ap}	Alta presión	0.59
PE50-10 E _{ap}	Alta presión	0.59
PE60-1 E _{ap}	Alta presión	0.59
PE60-1 E _{bp}	Baja presión	0.59
PE60-1 E _I	Espumación libre	0.59
PE70-1 E _{ap}	Alta presión	0.59
PE70-10 E _{ap}	Alta presión	0.59
E0-1 E _{ap}	Alta presión	0.59
E0-1 E _{bp}	Baja presión	0.59
E0-1 E ₁	Espumación libre	0.59
E20-1 E _{ap}	Alta presión	0.59
E20-1 E _{bp}	Baja presión	0.59
E20-1 E ₁	Espumación libre	0.59
E30-1 E _{ap}	Alta presión	0.59
E30-10 E _{ap}	Alta presión	0.59
E40-1 E _{ap}	Alta presión	0.59
E40-1 E _{bp}	Baja presión	0.59
E40-1 E ₁	Espumación libre	0.59
E40-1 E _{GE2}	Alta presión	0.50
E40-1 E _{GE3}	Alta presión	0.43
E40-1s E _{ap}	Alta presión	0.59
E40-1s E _{bp}	Baja presión	0.59
E40-1s E _I	Espumación libre	0.59
	Espainación libre	0.57
E50-1 E _{ap}	Alta presión	0.59

E50-10 E _{ap}	Alta presión	0.59
E60-1 E _{ap}	Alta presión	0.59
E60-1 E _{bp}	Baja presión	0.59
E60-1 E _I	Espumación libre	0.59
E70-1 E _{ap}	Alta presión	0.59
E70-10 E _{ap}	Alta presión	0.59

Tabla 4.1. Muestras fabricadas con estructura celular.

4.4. Solubilidad y difusión de gases hinchantes en el polímero fundido.

La composición gaseosa del agente espumante utilizado, el azodicarbonamida (ADC), es mayoritariamente nitrógeno y monóxido de carbono. La tabla – recoge las valores numéricos de esta composición a una temperatura muy próxima a la de espumación (190°C).

Composición gaseosa del ADC a 190°C	(% en volumen)
N_2	71.9
СО	26.3
CO ₂	1.4
NH_3	0.4

Tabla 4.2. Composición gaseosa de la descomposición del ADC a la temperatura de 190°C3.

Dados los distintos procesos de espumación utilizados, así como las distintas formulaciones de las muestras (con variaciones en la matriz polimérica, en la cantidad de carga mineral, la cantidad de agente espumante y la presencia de un compatibilizante) trataremos de determinar si bajo las condiciones indicadas de presión y temperatura en cada proceso, el gas está efectivamente disuelto en el polímero, y si el tiempo de espumación es el suficiente para que este gas difunda en todo el polímero.

La tabla 4.3 recoge los valores de temperatura y presión críticas, solubilidad y coeficiente de difusión del nitrógeno y el dióxido de carbono en polietileno.

Propiedades	N_2	CO ₂
Peso molecular	28	44
T ^a _c (°C)	-147	31
P _c (MPa)	3.4	7.37
Máxima solubilidad del gas en PE (200°C; 27.6MPa)	3%	14%
Coeficiente de difusión en LDPE (200°C)	$1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$

Tabla 4.3. Valores de temperatura y presión críticas, solubilidad y coeficiente de difusión del nitrógeno y el dióxido de carbono en PE⁴.

Los parámetros críticos de estos gases nos indican que, en el momento de la espumación, éstos están en estado supercrítico para los modos de espumación bajo presión del pistón. Sin embargo en el método de espumación libre, ninguno de los gases alcanza la presión crítica.

Dado que la molécula de monóxido de carbono es de menor tamaño que la del dióxido de carbono, supondremos que si este último está disuelto en el polímero, también el CO lo estará. A continuación calculamos la cantidad de gas (nitrógeno y dióxido de carbono) que puede estar disuelto en el polietileno para las formulaciones con un 1% y un 10% en peso de agente espumante y distintos contenidos de carga mineral. Hay que tener en cuenta que en las condiciones de espumación, el ADC pierde un 75% en peso en forma de gas, dejando un 25% en peso de residuo sólido. La figura – refleja las proporciones gas/polímero formadas durante la descomposición del ADC, junto con los límites de solubilidad de estos gases en el polietileno.

Estos valores reflejan que las muestras con un 1% en peso de ADC son capaces de disolver todo el gas generado en el polímero hasta en las muestras con mayor porcentaje de carga (60% ATH); esto ocurre en las condiciones descritas de presión y temperatura, que se dan en los casos de espumación a alta presión y baja presión, pero no en el proceso de espumación libre. Por otro lado, las muestras con un 10% en peso de ADC no son capaces de disolver el nitrógeno generado durante la espumación. La parte del gas que no puede ser disuelto en el polímero reside en el fundido como microburbujas no disueltas, que posteriormente dan lugar a celdas que crecen rápidamente y que presentan fuertes efectos de coalescencia.

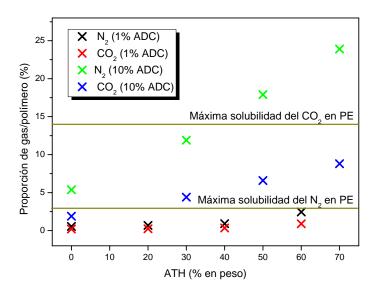


Figura 4.7. Proporciones gas/polímero en las muestras con distintos contenidos de carga mineral (ATH) y agente espumante (ADC).

A partir del valor del coeficiente de difusión del nitrógeno y el dióxido de carbono en LDPE calcularemos a continuación el tiempo necesario para la difusión de estos gases en el polímero fundido, considerando que la longitud de difusión (I_D) máxima de los gases generados por cada partícula es equivalente al radio de las celdas generadas en la estructura (del orden de 50µm). La relación entre el coeficiente de difusión (D) y el tiempo de difusión (T_D) viene dado por 5:

$$t_D \approx \frac{l_D^2}{D}$$

De este modo, se puede estimar que el tiempo de difusión necesario es del orden de 3.3×10⁻³s en el caso del nitrógeno y de 4.5×10⁻³s en el caso del dióxido de carbono. Es claro, por tanto, que dados los tiempos de espumación manejados durante los procesos descritos, el gas es capaz de difundirse por toda la muestra.

Por último, con el fin de estudiar los efectos de coalescencia de forma cuantitativa (a partir de la diferencia entre densidad de celdas generada en cada muestra y la potencial densidad de nucleación), se han calculado los puntos de nucleación (identificados como los residuos sólidos derivados de la descomposición del agente espumante) a partir de la siguiente relación⁶:

$$\frac{Nucleantes}{cm^3} = \frac{w_A \rho_P}{\rho_A V_A}$$

Donde w_A es la fracción en peso de partículas nucleantes en el compuesto, V_A es el volumen de una partícula de azodicarbonamida (simplificada como una esfera de radio 5µm), y ρ_P y ρ_A son respectivamente la densidad del polímero base y la densidad del azodicarbonamida. El resultado es que para las formulaciones con un 1% en peso de azodicarbonamida la densidad potencial de nucleación es de 2.7×10^8 nucleantes/cm³, mientras que para las muestras con un 10% en peso de azodicarbonamida la densidad potencial de nucleación es de 2.7×10^9 nucleantes/cm³. Estos valores se compararán en adelante con la densidad de celdas calculada en las diferentes muestras.

4.5. Análisis de estructuras celulares.

Un análisis riguroso que describa la dinámica de las burbujas durante el llenado del molde es una tarea extremadamente difícil. Las dificultades provienen, entre otros factores, de la complejidad de la geometría del flujo, la reología de la mezcla entre carga mineral y polímero fundido, las interacciones entre la formación y crecimiento de las celdas; por todo ello, el análisis subsiguiente pretende describir las estructuras celulares aportando explicaciones de tipo cualitativo, apoyadas por los resultados obtenidos previamente en relación a la solubilidad y difusión del gas hinchante en el polímero fundido, así como las medidas de tamaño de celda, densidad de celdas y porcentaje de celdas abiertas de las muestras, analizadas mediante un software diseñado por el grupo⁷.

A continuación se procederá al análisis de las estructuras celulares resultantes según los siguientes criterios:

- Diferencias en la estructura celular derivadas del cambio en el tipo de proceso de espumación.
- Diferencias en la estructura celular derivadas del cambio en el grado de expansión.
- Diferencias en la estructura celular derivadas del cambio en la cantidad de carga mineral.
- Diferencias en la estructura celular derivadas del cambio en la cantidad de agente espumante.
- Diferencias en la estructura celular derivadas de la ausencia/presencia de un compatibilizante carga-polímero en las muestras.

Todas las muestras se han espumado en las mismas condiciones de presión y temperatura en el molde especificado anteriormente (figura 4.2). Excepto en el primer apartado, donde se estudia específicamente las diferencias en la estructura celular según el tipo de proceso de espumación, en el resto de apartados las muestras han sido obtenidas mediante el método de espumación de alta presión o moldeo por compresión mejorado.

4.5.1. Diferencias en la estructura celular derivadas del cambio en el tipo de proceso de espumación.

En el apartado 4.2 se han descrito los tres procesos de espumación por los que se han generado estructuras celulares en los materiales compuestos bajo estudio. Estos tres procesos han dado lugar a estructuras celulares diferentes, como se muestra en la figura 4.8, donde observamos las imágenes de SEM de una muestra en base polietileno de baja densidad

(LDPE), con 40% en peso de hidróxido de aluminio (ATH) y un 1% de agente espumante (ADC). A continuación describiremos las causas de estas diferencias en las espumas obtenidas a partir del precursor PE40-1.

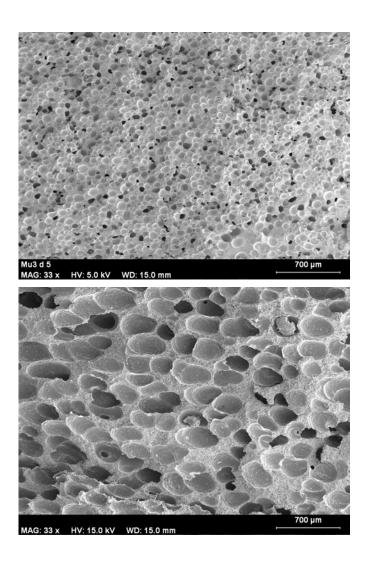
La diferencia radical entre estos tres procesos es la presión ejercida sobre la muestra en el momento de la descomposición del agente espumante y posteriormente en la espumación. Para la mayoría de los gases hinchantes, y esto incluye los derivados de la descomposición del azodicarbonamida (N_2 y CO mayoritariamente) en EVA y LDPE, la solubilidad del gas se incrementa linealmente con el incremento de la presión sobre el fundido.

En el primer método de moldeo por compresión mejorado o de alta presión, llegamos a presiones de 34MPa antes de la expansión; en el segundo método, en el que una cámara de aire separa la muestra del pistón del molde, llegamos a 22MPa antes de la expansión; y por último, la espumación libre se lleva a cabo a presión atmosférica (~ 0.1MPa). Cuanto mayor es esta presión previa a la expansión, mayor cantidad de gas estará disuelto en el polímero fundido, situación ideal a la hora de obtener una espumación homogénea. El caso de la espumación libre es el más desfavorable, aunque aún en estas condiciones parte del gas hinchante es disuelto en el polímero fundido. La parte del gas que no puede ser disuelto en el polímero reside en el fundido como microburbujas no disueltas, que posteriormente dan lugar a celdas que crecen rápidamente y que favorecen los efectos de engrosamiento (*coarsening*) y coalescencia.

Así como en el momento previo a la expansión la solubilidad del gas hinchante en el polímero fundido es el factor determinante para una espumación homogénea, en el momento de la expansión este factor será la difusividad del gas hinchante, esto es, la capacidad de las moléculas de gas para moverse o migrar a través de los espacios libres entre las moléculas del polímero. Entre otros, los factores que condicionan la difusión del gas en el polímero fundido son: posibles gradientes de concentración de gas, la presión parcial diferencial o los gradientes de temperatura. Los dos primeros métodos de espumación, en los que la espuma crece bajo presión y en los que existe una generación más simultánea de las celdas, evitarán gradientes de presión que pueden dar lugar a efectos de engrosamiento o *coarsening*, derivados del incremento de presión en las burbujas más pequeñas, y el flujo difusivo del gas hacia las más grandes.

De los resultados del apartado 4.4. se desprende que las condiciones de presión y temperatura del método de moldeo por compresión mejorado, así como el tiempo de difusión, nos aseguran una disolución completa de los gases hinchantes en el polímero fundido, así como la difusión de los mismos en toda la muestra en el momento de la expansión. Tenemos así una estructura celular en la que se han evitado los problemas ya mencionados de engrosamiento y

coalescencia. Obtenemos de este modo tamaños de celda menores de las 100 micras y una alta densidad celular. El proceso llevado a cabo en presencia de una cámara de aire entre la muestra y el pistón no nos asegura, en cambio, una completa disolución de los gases en el polímero fundido, lo que fácilmente se puede observar en la figura 4.8, donde los tamaños de celda obtenidos según este método se sitúan alrededor de las 200 micras, presentando además una cierta orientación de los poros. Finalmente las condiciones de presión de la espumación libre no permiten una disolución del gas en el polímero fundido, lo que da lugar a un engrosamiento de las burbujas más grandes en detrimento de las pequeñas, obteniéndose una baja densidad celular y tamaños de celda mayores de las 500 micras.



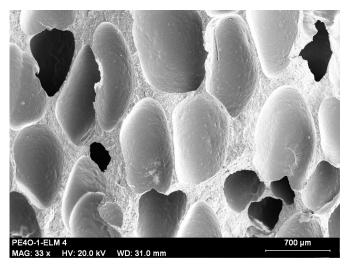


Figura 4.8. Imágenes SEM de la muestra PE40-1 sometida a tres procesos distintos de espumación: a) espumación bajo moldeo por compresión mejorado (o alta presión); b) espumación a baja presión de gas; y c) espumación libre.

Con el fin de comparar numéricamente los resultados obtenidos para el moldeo por compresión mejorado y la espumación libre, se fabricaron muestras de distintos contenidos de carga mineral (0, 20, 40 y 60% en peso de ATH) con este último método, tanto en base LDPE como EVA. Las muestras con 60% en peso de carga colapsan tras la espumación, pues el alto número de partículas sólidas impide que el polímero fundido soporte la estructura celular. Las estructuras celulares resultantes se muestran en la figura 4.9. Las muestras en base LDPE presentan una estructura celular más homogénea con mayor contenido de celdas cerradas, mientras que las muestras en base EVA presentan una estructura más irregular con celdas rotas e interconectadas. Estos resultados se ponen de manifiesto en las medidas de picnometría (figura 4.10) donde se observa que las muestras en base EVA tienen una estructura de celdas totalmente interconectadas, mientras que las muestras en base LDPE presentan una estructura de celdas totalmente interconectadas, mientras que las muestras en base LDPE presentan una estructura de celdas parcialmente interconectadas, con un pico (~70%) para las muestras con un 20% de ATH. Esta cantidad de carga mineral puede originar la ruptura de celdas en la expansión, mientras que el 40% de carga mineral puede crear un efecto barrera entre la interfase polímero-gas que frene el drenaje en las paredes y evite la ruptura de celdas.

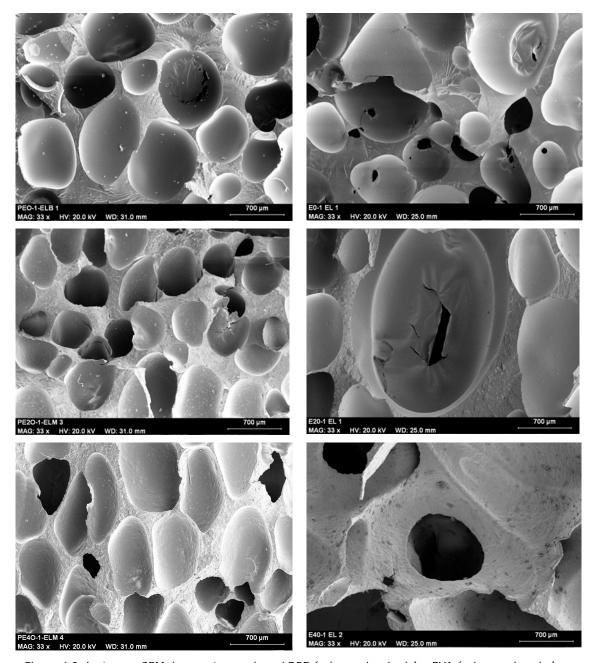


Figura 4.9. Imágenes SEM de muestras en base LDPE (columna izquierda) y EVA (columna derecha) con contenidos de carga mineral de 0, 20 y 40% de ATH (de arriba abajo) fabricadas mediante el proceso de espumación libre.

Esta diferencia entre las muestras en base LDPE y EVA puede derivarse del distinto índice de fluidez (MFI) de estos polímeros (2g/10min en el caso del LDPE y 7g/10min en el caso del EVA). Un mayor índice de fluidez implica una menor viscosidad del fundido, lo que da lugar a una menor resistencia del fundido en el momento de la espumación. Dado que las condiciones de espumación libre no consiguen tener una buena disolución del gas en el polímero, sumado a esta menor resistencia del EVA, pueden marcar la diferencia en el porcentaje de celdas interconectadas mostrada en la figura 4.10.

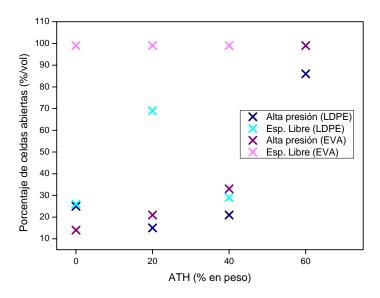


Figura 4.10. Porcentaje de celdas abiertas frente al contenido de carga mineral para las muestras en base LDPE y EVA espumadas mediante el proceso de alta presión y mediante espumación libre.

Las figuras 4.11 y 4.12 representan la variación en el tamaño de celda y densidad celular frente al contenido de carga mineral para los dos procesos de espumación libre y de alta presión. Las muestras obtenidas por moldeo por compresión mejorado presentan tamaños de celda menores de las 100 micras (para contenidos de carga menores del 60% en peso de ATH) y densidades celulares del orden de 10⁶ celdas/cm³. Las muestras obtenidas mediante la espumación libre, sin embargo, presentan tamaños de celda a partir de las 500 micras, llegando hasta las 1500 micras en el caso del EVA con 40% de ATH, y densidades celulares entre 10³ y 10⁴ celdas/cm³.

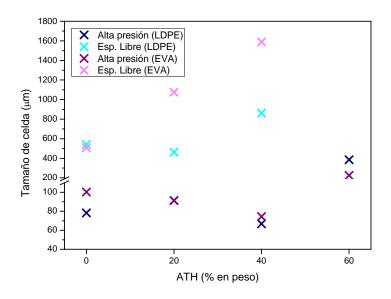


Figura 4.11. Tamaño de celda frente al contenido de carga mineral para las muestras en base LDPE y EVA espumadas mediante el proceso de alta presión y mediante espumación libre.

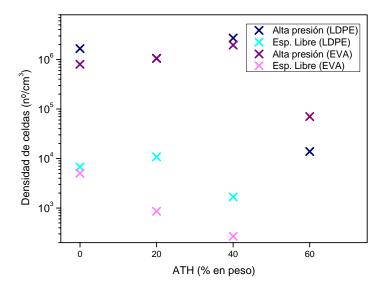


Figura 4.12. Densidad de celdas frente al contenido de carga mineral para las muestras en base LDPE y EVA espumadas mediante el proceso de alta presión y mediante espumación libre.

Se observa además, en las muestras de espumación libre, un mayor aumento de ambos parámetros, derivado como se ha mencionado anteriormente, de la menor viscosidad del EVA frente al LDPE.

En el apartado 4.4 se calculó la densidad de nucleantes para las muestras con un 1% en peso de azodicarbonamida, 2.7×10^8 nucleantes/cm³. A partir de este dato y de la densidad de celdas de las espumas es posible calcular la eficiencia de la nucleación. La figura 4.13 representa los porcentajes de la eficacia de la nucleación. Se puede observar cómo la espumación libre presenta una eficacia de nucleación hasta tres órdenes menor que las obtenidas mediante el moldeo por compresión mejorado, indicando que los efectos de engrosamiento y coalescencia son mucho mayores cuando el gas hinchante no está disuelto en el polímero fundido.

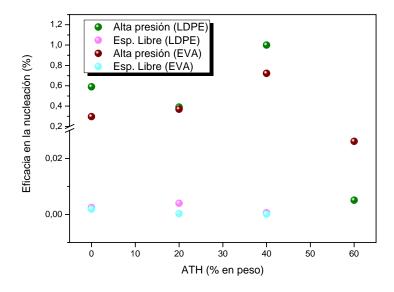


Figura 4.13. Valores del porcentaje de eficacia de la nucleación para las muestras espumadas en base EVA y LDPE obtenidas mediante los procesos de moldeo por compresión mejorado y espumación libre.

4.5.2. Diferencias en la estructura celular derivadas del cambio en el grado de expansión.

Bajo el sistema de espumación que hemos definido como de alta presión o moldeo por compresión mejorado, se han obtenido tres grados de expansión distintos, 1.7, 2 y 2.3 para muestras en base LDPE y EVA con un 40% en peso de ATH. Estos grados de expansión han dado lugar a estructuras celulares diferentes. La figura 4.15 muestra las imágenes para los tres grados de expansión en distintas zonas de la muestra (de arriba abajo corresponden a la parte alta, media y baja de la muestra tomadas tal y como queda esquematizado en la figura 4.14) para las espumas fabricadas a partir del precursor PE40-1. En la primera columna, correspondiente al grado de expansión 1.7 ($\rho_r \sim 0.59$), se observa un alto grado de homogeneidad e isotropía a lo largo de toda la estructura. A medida que aumenta el grado de expansión de las muestras se aprecian notables efectos en la orientación de los poros en la dirección de espumación. Dado que bajo estas condiciones de espumación (las del moldeo por compresión mejorado) sabemos que el gas está totalmente disuelto en el polímero fundido, las diferencias observadas en las estructuras celulares deben estar causadas por la reología del polímero en estado fundido. Parece así que al estar sometido el polímero a un mayor estiramiento, se favorece la orientación de las celdas así como los efectos de coalescencia por ruptura de las paredes.

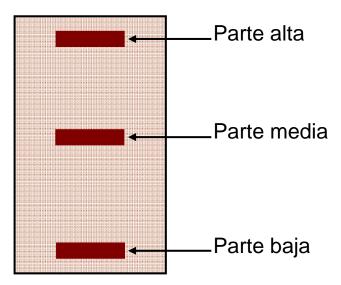


Figura 4.14. Esquema de las partes tomadas en las muestras espumadas en las micrografías de SEM.

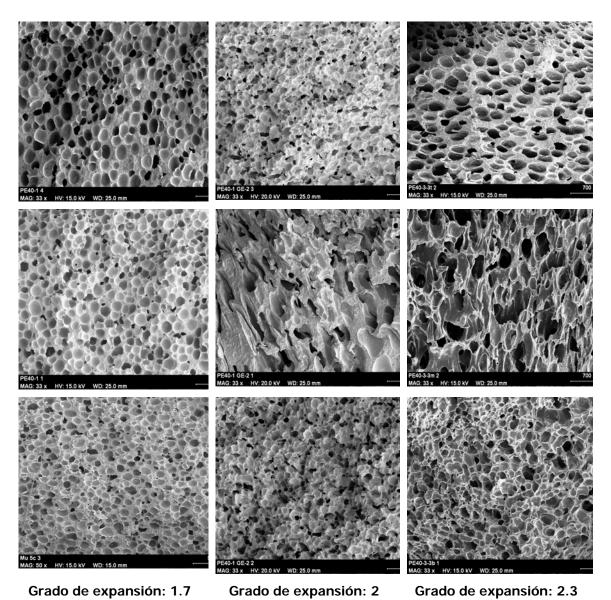


Figura 4.15. Imágenes SEM de la muestra PE40-1E para el grado de expansión 1.7 (columna de la izquierda), grado de expansión 2 (columna central) y grado de expansión 2.3 (columna de la derecha). De arriba abajo las imágenes corresponden a la parte alta, media y baja de la muestra.

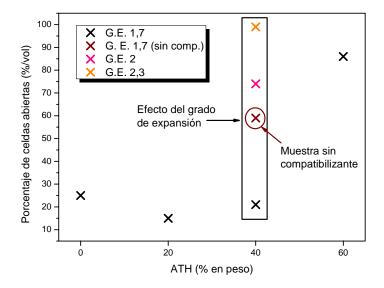
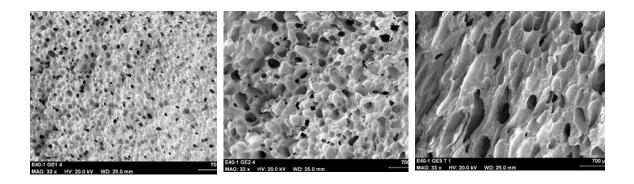


Figura 4.16. Porcentaje de celdas abiertas frente al contenido de carga para las muestras en base LDPE con distintos grados de expansión.

Este resultado se pone de manifiesto en el porcentaje de celdas abiertas, como se observa en los resultados de picnometría representados en la figura 4.16. En esta figura observamos cómo a medida que aumenta el grado de expansión aumenta también el porcentaje de celdas abiertas. Aparece también el resultado para la muestra sin compatibilizante que se comentará en el apartado 4.5.4.



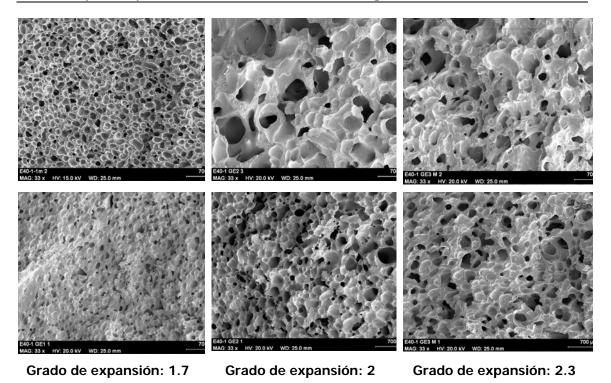


Figura 4.17. Imágenes SEM de la muestra E40-1E para el grado de expansión 1.7 (columna de la izquierda), grado de expansión 2 (columna central) y grado de expansión 2.3 (columna de la derecha). De arriba abajo las imágenes corresponden a la parte alta, media y baja de la muestra.

La figura 4.17 presenta las imágenes correspondientes a los distintos grados de expansión (1.7, 2 y 2.3) en las muestras en base EVA para las distintas zonas de la espuma. Al igual que en las muestras en base LDPE, la estructura celular más homogénea se obtiene para el menor grado de expansión, con un alto grado de isotropía en las celdas y un menor porcentaje de celdas abiertas. Este resultado viene apoyado por las medidas de picnometría, mostradas en la figura 4.18. Es notable que el efecto de apertura de las celdas es menor en las muestras en base EVA que en las muestras en base LDPE. Este resultado puede atribuirse a la mayor elasticidad del EVA, que permitirá, bajo las condiciones de presión y temperatura del moldeo por compresión mejorado, una mayor capacidad de deformación del fundido que impide la ruptura de celdas y por lo tanto de los efectos de coalescencia.

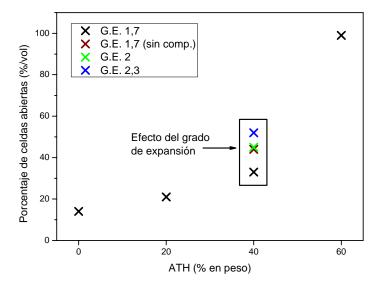
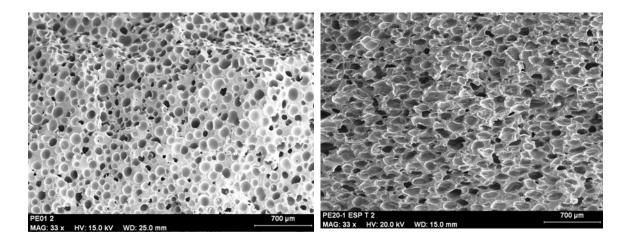
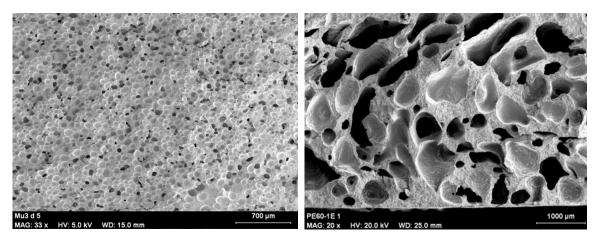


Figura 4.18. Porcentaje de celdas abiertas frente al contenido de carga para las muestras en base EVA con distintos grados de expansión.

4.5.3. Diferencias en la estructura celular derivadas del cambio en la cantidad de carga mineral.

Los efectos del cambio en la cantidad de carga mineral en las espumas son uno de los más notables derivados de esta investigación. La figura 4.19 muestra las estructuras celulares obtenidas para muestras en base LDPE con contenidos de carga mineral de 0, 20, 40 y 60% en peso de ATH.





Grado de expansión: 1.7

Figura 4.19. Imágenes SEM de la muestras (de izquierda a derecha y de arriba abajo) PE0-1E, PE20-1E, PE40-1E y PE60-1E.

El proceso de espumación utilizado ha sido el mismo para todas las muestras (moldeo por compresión mejorado), bajo las mismas condiciones de presión y temperatura que se han demostrado suficientes para asegurar que todo el gas generado por el agente espumante está disuelto en el polímero fundido y tiene tiempo para difundirse en toda la muestra. Como consecuencia, los cambios observados en este apartado deben provenir del cambio en el contenido de carga mineral, o bien del cambio en la matriz polimérica. Hay que señalar en este punto que el porcentaje de compatibilizante se mantuvo constante en todas las muestras independientemente del contenido de carga mineral, ajustándonos al 4% en peso recomendado en el caso más crítico del 60% de ATH. De este modo, la naturaleza de la matriz polimérica varía al aumentar el contenido de carga, aumentando la proporción del polímero base del compatibilizante (polietileno lineal de baja densidad, LLDPE). Este polímero tiene un índice de fluidez (MFI) aún menor que el del LDPE, 1g/10min, lo que hace que a medida que disminuye la cantidad de polímero en las muestras, aumente la viscosidad del mismo en estado fundido. Forma parte de la continuación de este trabajo de investigación estudiar los efectos en la estructura celular derivados del cambio en la cantidad del agente compatibilizante.

En la figura 4.19 se observa cómo hasta el 40% de carga mineral las espumas presentan una estructura de celda cerrada, con alta densidad celular. Esta estructura se mantiene hasta el 50% de carga (figura 4.28). Sin embargo al pasar al 60% de ATH, la estructura celular se vuelve más irregular, con celdas de mayor tamaño e interconectadas. Este hecho sugiere que en las muestras que presentan contenidos de carga mineral de hasta el 50% de ATH las partículas sólidas actúan como limitadores del drenaje en las paredes en el momento de la espumación y dan lugar a estructuras muy homogéneas. Además, aparece un fenómeno de reducción del tamaño de celda a medida que aumenta el contenido de carga, alcanzando tamaños menores de las 100 micras, como se verá más adelante. En las muestras con un 60% o más de carga mineral el efecto de tan alto contenido de carga y la escasez de matriz

polimérica da lugar a estructuras celulares en las que las celdas parecen formarse como escapes de gas entre las aglomeraciones de partículas presentando a su vez un mayor tamaño. Este efecto de conectividad de las celdas se observa claramente en la figura 4.20, donde aparecen muestras con 60% y 70% de ATH a menores aumentos.

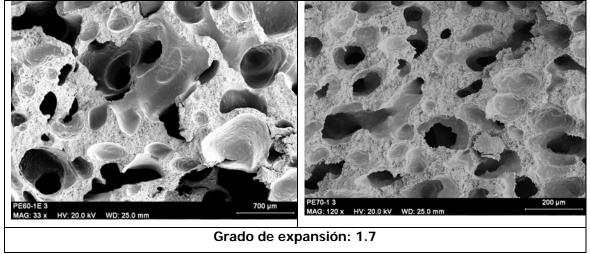


Figura 4.20. Imágenes SEM de la muestras PE60-1E y PE70-1E. La estructura de poros interconectados está originada por escapes de gas.

Las figuras 4.21 y 4.22 presentan los valores de tamaño de celda, densidad de celdas y porcentaje de celdas abiertas frente al contenido de carga mineral. Se observa que hasta el 40% de ATH el tamaño de celda se mantiene aproximadamente constante por debajo de las 100 micras, aumentando notablemente en las muestras con 60% de carga mineral. Este comportamiento es inverso en la densidad de celdas, que se mantiene en torno a 10⁶ celdas/cm³ hasta el 40% de carga y se reduce hasta 10⁴ celdas/cm³ en las PE60-1E. El porcentaje de celdas abiertas sigue un perfil semejante al del tamaño de celda, estando en torno al 20% hasta el 40% de ATH y aumentando hasta el 86% para la muestras con 60% de ATH.

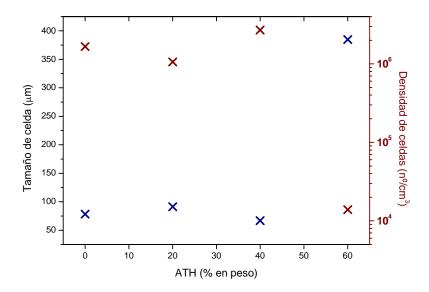


Figura 4.21. Tamaño de celda y densidad de celdas (escala logarítmica) frente al contenido de carga mineral para las muestras en base LDPE: PE0-1E, PE20-1E, PE40-1E y PE60-1E.

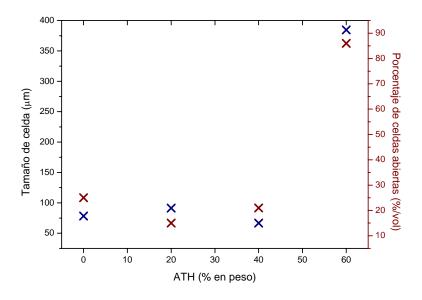
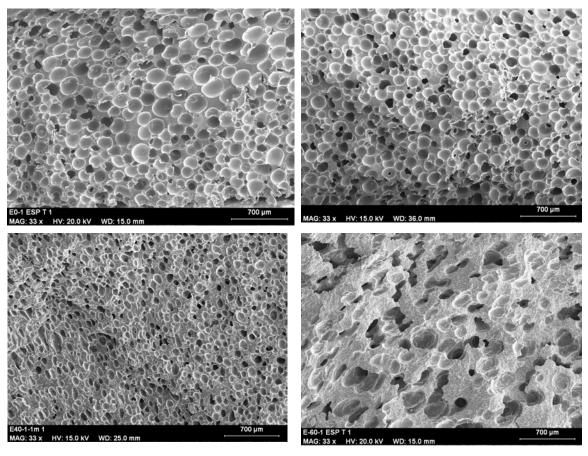


Figura 4.22. Tamaño de celda y porcentaje de celdas abiertas frente al contenido de carga mineral para las muestras en base LDPE: PE0-1E, PE20-1E, PE40-1E y PE60-1E.

Como se apuntó en el apartado 4.4, es posible calcular la eficiencia de la nucleación, o de otro modo, el grado de coalescencia como la relación entre la densidad de nucleantes (que para las muestras con un 1% en peso de azodicarbonamida se calculó en 2.7×10^8 nucleantes/cm³) en la densidad de celdas de las espumas. El caso más favorable, el de la muestra con 40% en peso de ATH, presenta una densidad celular de 2.7×10^6 celdas/cm³, lo que implica que la eficiencia de la nucleación es de un 1%. El caso más desfavorable, el de la muestra con 60% en peso de carga mineral, presenta una densidad celular de 1.4×10^4 celdas/cm³, lo que implica que la eficiencia de la nucleación es de un 0.0002%.

Las muestras en base EVA (figura 4.23), repiten este comportamiento, presentado tamaños de celda ligeramente mayores, debido seguramente al mayor índice de fluidez (MFI) del polímero, lo que implica una menor viscosidad y por lo tanto reducción de la resistencia del fundido, y por tanto una mayor facilidad para los efectos de coalescencia.



Grado de expansión: 1.7

Figura 4.23. Imágenes SEM de la muestras (de izquierda a derecha y de arriba abajo) E0-1E, E20-1E, E40-1E y E60-1E.

Las figuras 4.24 y 4.25 presentan los valores de tamaño de celda, densidad de celdas y porcentaje de celdas abiertas frente al contenido de carga mineral. De nuevo se observa que hasta el 40% de ATH el tamaño de celda se mantiene aproximadamente constante por debajo de las 100 micras, aumentando notablemente en las muestras con 60% de carga mineral. Este comportamiento es inverso en la densidad de celdas, que se mantiene en torno a 106 celdas/cm³ hasta el 40% de carga y se reduce hasta 104 celdas/cm³ en las PE60-1E. El porcentaje de celdas abiertas aumenta a medida que aumenta el contenido de carga, experimentando un incremento del 30% al 99% cuando pasamos del 40% al 60% de ATH.

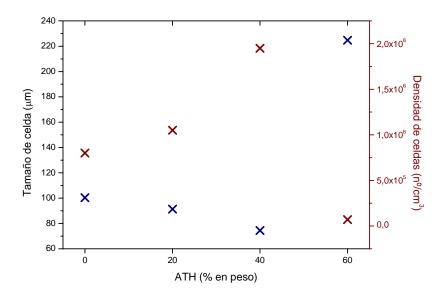


Figura 4.24. Tamaño de celda y densidad de celdas frente al contenido de carga mineral para las muestras en base EVA: E0-1E, E20-1E, E40-1E y E60-1E.

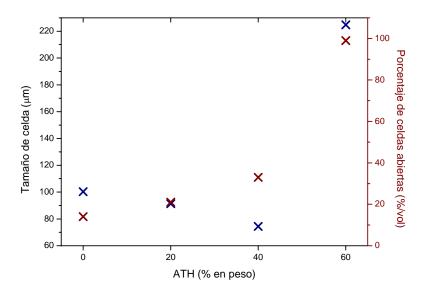


Figura 4.25. Tamaño de celda y porcentaje de celdas abiertas frente al contenido de carga mineral para las muestras en base EVA: E0-1E, E20-1E, E40-1E y E60-1E.

De nuevo, la eficacia de la nucleación en el caso más favorable (el de mayor densidad celular), la muestra con 40% en peso de ATH es del 0.71%, mientras que en el caso más desfavorable, las muestras con 60% en peso de ATH es del 0.03%.

A pesar de que las tendencias son similares para los materiales en base LDPE y EVA, se aprecian ciertas diferencias, que se ponen de manifiesto en las figuras 4.26-4.27, en las que se

comparan los resultados obtenidos para las muestras estudiadas en este apartado. Los tamaños de celda son prácticamente coincidentes hasta el 40% en peso de carga mineral, siendo ligeramente mayores para las muestras en base EVA debido seguramente al mayor índice de fluidez de este polímero. Sin embargo, el tamaño de celda de las muestras con 60% de ATH son notablemente inferiores en las muestras en base EVA. Es posible que para tan altos contenidos de carga, el EVA presente menores efectos de engrosamiento de las celdas debido a su mayor elasticidad (capacidad de deformación) en comparación con el polietileno. En cuanto a la eficacia de la nucleación, la tendencia indica el mismo patrón que en el tamaño de carga. Hasta el 40% de carga mineral la eficacia de la nucleación es ascendente, con mayores valores para el polietileno debido seguramente al menor índice de fluidez de éste. Las muestras con 60% de ATH, sin embargo, muestran la tendencia inversa, indicando que para este contenido de carga el EVA tiene una mayor elasticidad, evitando efectos de coalescencia.

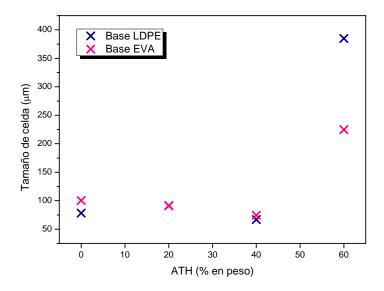


Figura 4.26. Tamaños de celda frente al contenido de carga mineral en las muestras en base EVA y LDPE.

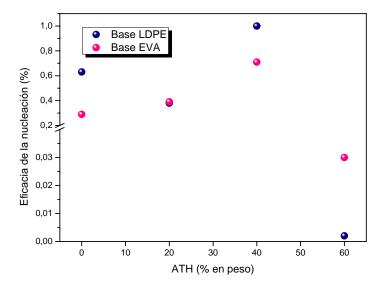
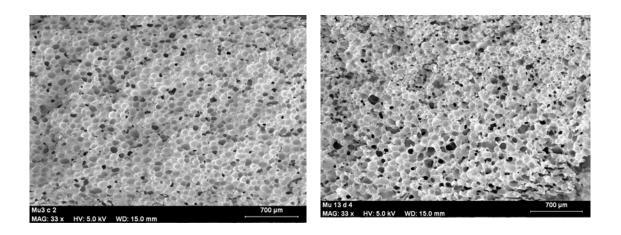
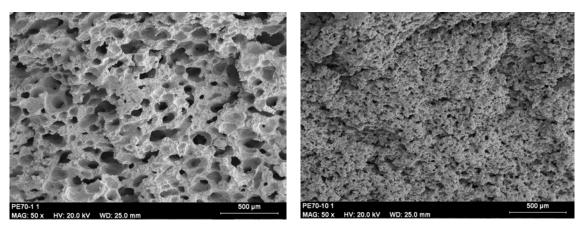


Figura 4.27. Porcentaje de la eficacia de la nucleación frente al contenido de carga mineral en las muestras en base EVA y LDPE.

4.5.4. Diferencias en la estructura celular derivadas del cambio en la cantidad de agente espumante.

Con el fin de determinar qué diferencias se derivan del cambio en la proporción de agente espumante de las formulaciones, se fabricaron muestras con un 1% y un 10% en peso de azodicarbonamida. A continuación se muestran los resultados (figura 4.28) para muestras en base polietileno con un 50 y 70% en peso de hidróxido de aluminio y una densidad relativa de 0.59.





Grado de expansión: 1.7

Figura 4.28. Imágenes SEM de las muestras (de izquierda a derecha y de arriba abajo) PE50-1, PE50-10, PE70-1 y PE70-10.

El efecto más notable al hacer el paso del 1% al 10% en peso de ADC es una reducción del tamaño de celda y un aumento en la densidad celular. En la sección 4.4 se comprobó que un porcentaje del 10% en peso de agente espumante libera una cantidad de nitrógeno que en las condiciones de presión y temperatura de la espumación (moldeo por compresión mejorado) no es capaz de disolverse en el polímero, permaneciendo en el fundido como microburbujas. Es posible que dado el bajo grado de expansión de estas muestras en relación a la cantidad de agente espumante, y los altos contenidos de carga mineral, que actúan como barrera que evita el escape de los gases, las microburbujas no evolucionen a tamaños de celda mayores. La tabla 4.4 presenta los valores numéricos para el tamaño de celda, la densidad celular y la eficacia de la nucleación de estas muestras. Se comprueban tanto la reducción del tamaño de celda como el aumento de la densidad celular. La mayor eficacia en la nucleación se da para las muestras con 50% de ATH y un 1% de ADC. En estas muestras el gas hinchante está disuelto en el polímero.

Muestra	Tamaño de celda	Densidad celular	Eficacia de la nucleación
	(µm)	(celdas/cm³)	(%)
PE50-1	67.6	2.6×10 ⁶	0.96
PE50-10	61.9	4.1×10 ⁶	0.15
PE70-1	185	11.7×10 ⁴	0.04
PE70-10	39	1.5×10 ⁷	0.55

Tabla 4.4. Valores numéricos del tamaño de celda, densidad celular y eficacia de la nucleación para las muestras con distinto contenido de agente espumante y base LDPE.

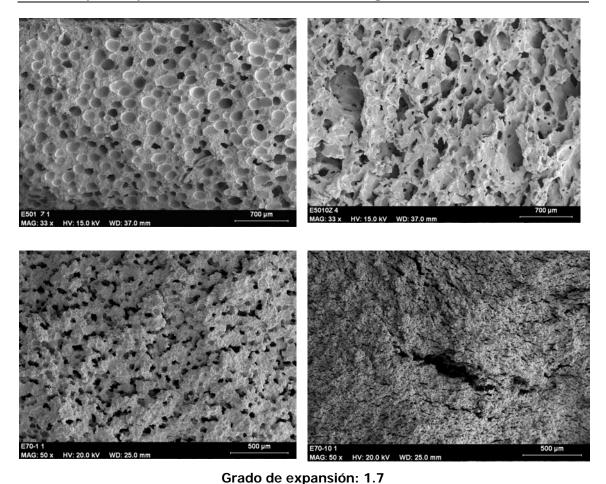


Figura 4.29. Imágenes SEM de las muestras (de izquierda a derecha y de arriba abajo) E50-1, E50-10, E70-10.

Las mismas muestras en base EVA se pueden observar en la figura 4.29. Los valores numéricos resultantes aparecen en la tabla 4.5. Las muestras con 50% de carga mineral, presentan una reducción al mismo tiempo del tamaño de celda y de la densidad celular, al aumentar el contenido de agente espumante. La estructura celular de la muestra E50-1 presenta un alto grado de homogeneidad, mientras que la muestra E50-10 tiene una estructura mucho más inhomogénea, en la que el gas, no disuelto en el polímero ha evolucionado provocando efectos de coalescencia, como se deduce de la baja eficacia en la nucleación. Por otra parte, las muestras con un 70% de carga presentan efectos similares a los observados en las muestras en base LDPE, donde parece que los altos contenidos de carga actúan, al 10% de ADC, como barrera para el escape de gas. La grieta observada en la micrografía de la muestra E70-10 es un indicativo de la presión ejercida sobre la muestra en el momento de la espumación debida al exceso de gas hinchante.

Muestra	Tamaño de celda	Densidad celular	Eficacia de la nucleación	
	(µm)	(celdas/cm³)	(%)	
E50-1	90.6	9.5×10 ⁵	0.35	
E50-10	92	5.2×10 ³	0.002	
E70-1	85.8	7.1×10^5	0.26	
E70-10	26.2	2.2×10 ⁷	0.79	

Tabla 4.5. Valores numéricos del tamaño de celda, densidad celular y eficacia de la nucleación para las muestras con distinto contenido de agente espumante y base EVA.

4.5.5. Diferencias en la estructura celular derivadas de la ausencia/presencia de un compatibilizante carga- polímero en las muestras.

La acción del compatibilizante sobre la interfase carga-polímero ha sido descrita en el capítulo 3. Este compatibilizante consiste en un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), miscible con las bases poliméricas utilizadas (LDPE y EVA), con injertos de anhídrido maleico (MAH), que establece enlaces con los grupos hidroxilo (-OH) del hidróxido de aluminio. Se consigue de este modo una unión efectiva entre carga y polímero que dará lugar a notables mejoras en las propiedades mecánicas de los compuestos; este efecto de mejora de las propiedades mecánicas a través de la compatibilización no sólo se da en los materiales sólidos, sino que se conserva en los materiales después del proceso de espumación (estos resultados se pueden consultar en el capítulo 5 de propiedades mecánicas). La figura 4.30 muestra espumas con base LDPE y 40% en peso de ATH donde se aprecia el efecto del compatibilizante en la unión carga-polímero. En la muestra sin compatibilizante (izquierda), PE40-1sE, se puede observar un espacio entre las dos fases, frente a la buena adhesión mostrada en PE40-1E, en la que hay una unión química en la interfase partícula-matriz polimérica.

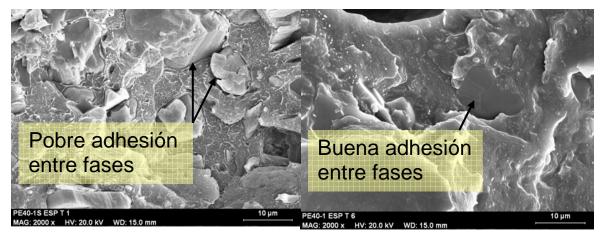
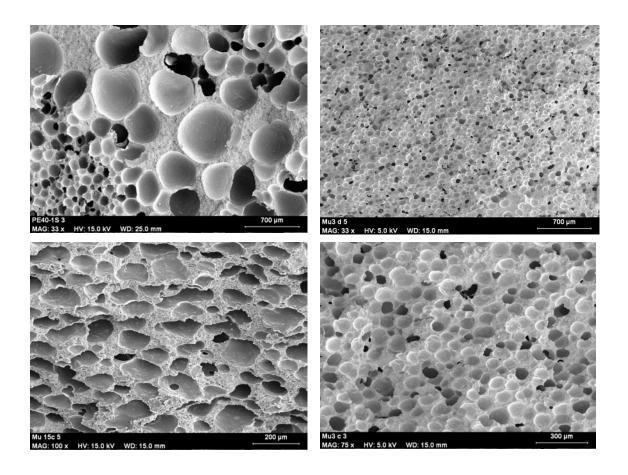


Figura 4.30. Imágenes SEM de la muestras PE40-1sE y PE40-1E (muestras sin y con compatibilizante respectivamente).

El uso de un compatibilizante no sólo ha dado lugar a materiales con mejores propiedades mecánicas (tanto sólidos como espumados), sino que ha resultado también en la mejora de las estructuras celulares. Se han generado así estructuras celulares en muestras formuladas con y sin compatibilizante, probando que la presencia de una buena adhesión entre carga y polímero da lugar a estructuras celulares más homogéneas, con tamaños de celda menores, mayor densidad celular y menor porcentaje de celdas abiertas. La figura 4.31 presenta estos efectos en muestras en base LDPE y EVA para contenidos de carga mineral del 40% y 50% en peso. Los valores numéricos para el tamaño de celda, porcentaje de celdas abiertas, densidad celular y eficacia de la nucleación aparecen ilustrados en la tabla 4.6.



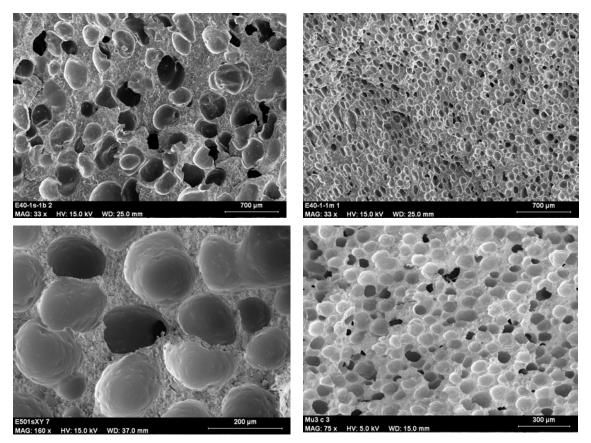


Figura 4.31. Imágenes SEM sobre el efecto de la presencia del compatibilizante en las muestras (de izquierda a derecha y de arriba abajo) PE40-1SE, PE40-1E, PE50-1SE, PE50-1E, E40-1SE, E40-1E, E50-1E

Muestra	Tamaño de celda (µm)	Densidad celular (celdas/cm³)	Porcentaje de celdas abiertas (%/vol)	Eficacia de la nucleación (%)
PE40-1s	430.9	1.01×10^4	59	0.003
PE40-1	66.8	2.7×10 ⁶	21	1
PE50-1s	206.6	9.08×10 ⁴	58	0.033
PE50-1	67.6	2.6×10 ⁶	26	0.96
E40-1s	328.9	2.26×10 ⁴	44	0.008
E40-1	74.4	1.95×10 ⁶	33	0.72
E50-1s	136.6	3.14×10^5	39	0.11
E50-1	90.6	9.5×10^5	37	0.35

Tabla 4.6. Valores numéricos del tamaño de celda, densidad celular, porcentaje de celdas abiertas y eficacia de la nucleación para las muestras con y sin agente compatibilizante (LLDPE-g-MAH).

Este efecto del compatibilizante sobre la estructura celular se puede atribuir a dos factores. Por un lado, una buena adhesión entre carga mineral y polímero aumentará la resistencia del fundido, y en ausencia de agentes entrecruzantes, evita el crecimiento y ruptura de las celdas durante la espumación. Por otro lado, hay que considerar que un 4% en peso de compatibilizante aporta a la matriz polimérica un menor índice de fluidez (1g/10min), y por lo tanto esta matriz en estado fundido presenta una viscosidad mayor que da lugar asimismo a una mayor resistencia del fundido. Se han observado además en las muestras sin compatibilizante irregularidades en las estructuras celulares (figura 4.32) que hacen figurar que en el momento de la espumación las cargas se aglomeran por zonas debido a una mala dispersión de las mismas, formando distintas zonas de diferente porosidad.

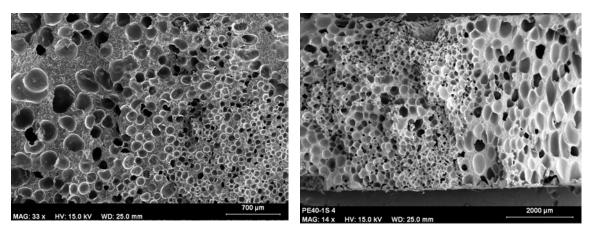


Figura 4.32. Imágenes SEM de las muestras E40-1sE y PE40-1sE en las que no hay compatibilizante.

Aparecen irregularidades en la estructura celular.

4.6. Rango de estructuras celulares de los materiales obtenidos.

A lo largo de este capítulo se han mostrado una gran variedad de materiales fabricados mediante distintos procesos de espumación, distintos grados de expansión, y con variaciones en las cantidades de carga mineral, agente espumante y agente compatibilizante. El resultado cubre un amplio espectro en lo que se refiere a tamaños de celda y porcentaje de celdas abiertas, que supone la creación de materiales cuya aplicación puede ser enfocada, según sus diferentes características, a múltiples funciones en su uso final como productos acabados. La figura 4.33. representa estos materiales en función de su tamaño de celda y porcentaje de porosidad abierta.

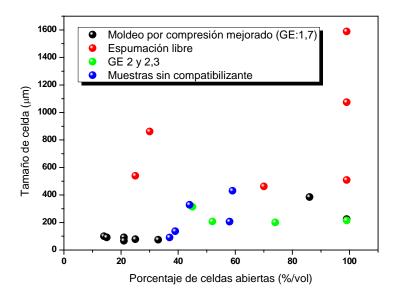


Figura 4.33. Rango de porosidad abierta y tamaños de celda alcanzado por los diferentes materiales fabricados con variaciones en el proceso de espumación, grado de expansión y composición.

¹ Handbook of polymeric foams and foam technology, Klempner D, Sendijarevic V, Hanser Publishers Munich, 2004.

² Lobos J, Rodríguez-Pérez MA, de Saja Sáez JA, Mechanical behaviour at low strains of LDPE foams with cell sizes in the microcellular range: advantages of using these materials in structural elements, Cellular Polymers 27 (2008) 347.

³ Hidalgo F, Diseño optimizado de los parámetros de proceso en la fabricación de espumas de poliolefina reticulada mediante el moldeo por compresión, Tesis Doctoral, Grupo CellMat, Valladolid, 2008.

⁴ Okamoto KT, Microcellular Processing, Hanser Munich 2003.

⁵ Lee ST, Foam extrusion. Principles and practice, Technomic Publising Co, Inc, Pennsylvania 2000.

⁶ Zhai et al, Heterogeneous nucleation uniformizing cell size distribution in microcellular nanocomposites foams. Polymer 47 (2006) 7580.

⁷ Pinto J, Rodríguez-Pérez MA, de Saja Sáez JA, Development of an ImageJ macro to characterize the cellular structure of polymeric foams, póster presentado dentro del congreso GEP2009, Valladolid.

Capítulo 5. Comportamiento mecánico de materiales compuestos poliméricos retardantes de llama con estructura sólida y celular

Índice

- 5.1. Introducción.
- 5.2. Comportamiento mecánico de los materiales en base polietileno de baja densidad (LDPE).
- 5.2.1. Comportamiento a tracción.
- 5.2.1.1. Predicción de modelos semi-empíricos.
- 5.2.2. Comportamiento en compresión a bajas velocidades de deformación.
- 5.2.3. Comportamiento en flexión a tres puntos.
- 5.2.4. Caracterización del comportamiento a la fractura. Ensayos de impacto Charpy.
- 5.2.5. Determinación de la temperatura de flexión bajo carga (HDT).
- 5.2.6. Ensayos de dureza Shore D.
- 5.3. Comportamiento mecánico de los materiales en base el copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA).
- 5.3.1. Comportamiento a tracción.
- 5.3.1.1. Predicción de modelos semi-empíricos.
- 5.3.2. Comportamiento en compresión a bajas velocidades de deformación.
- 5.3.3. Ensayos de dureza Shore A.
- 5.4. Análisis térmico dinámico mecánico (DMTA).
- 5.4.1. Ensayos de los materiales en base polietileno de baja densidad (LDPE).
- 5.4.1.1. Ensayos a temperatura ambiente.
- 5.4.1.2. Ensayos en temperatura.
- 5.4.2. Ensayos de los materiales en base el copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA).

5.1. Introducción.

Este capítulo está dedicado a la presentación de los resultados obtenidos cuando los materiales bajo estudio se han sometido a una serie de solicitaciones mecánicas de tipo diverso. Aun cuando la aplicación de uso final de estos materiales esté dirigida a cumplimentar ciertos requisitos relativos a su comportamiento al fuego, tales como servir de core de paneles sándwich que vayan a formar parte de estructuras sujetas a estrictas normativas o recubrir componentes eléctricos y electrónicos, cada una de estas aplicaciones tiene a su vez unos requerimientos algunos de los cuales corresponden al comportamiento mecánico de los materiales. De este modo, se han escogido una serie de ensayos mecánicos estándar que someten a los materiales a situaciones típicas en su potencial uso real. Se trata de determinar los parámetros característicos de cada uno de ellos y su variación en función de las diferencias en la composición y estructura de los mismos. Estos ensayos incluyen la compresión a bajas velocidades de deformación, ensayos de tracción y flexión a tres puntos también a bajas velocidades de deformación, caracterización del comportamiento bajo cargas de impacto mediante ensayos de impacto Charpy con geometría de flexión, determinación de la temperatura de flexión bajo carga (HDT), dureza Shore A y D y análisis térmico dinámico mecánico (DMTA).

Este análisis de las propiedades mecánicas se realiza bajo la óptica del comportamiento elastoplástico de los materiales compuestos de base polimérica, que considera la respuesta de tipo elástico a bajos niveles de deformación y la respuesta de tipo plástico para niveles más altos de deformación; junto con este comportamiento se analizará también la naturaleza viscoelástica de los materiales mediante análisis térmico dinámico mecánico, estudiando también la modificación de sus propiedades mecánicas con la temperatura.

En los materiales bajo estudio nos ocuparán dos aspectos fundamentales. El primero de ellos es el relativo a la influencia de la composición de los mismos. En este sentido, se estudiará cómo la adición de cargas minerales en la matriz polimérica modifica las propiedades mecánicas de los materiales finales (rigidez, comportamiento viscoelástico, entre otras), así como la importancia de la interacción interfacial entre carga mineral y polímero en la respuesta mecánica.

El segundo aspecto a tratar será el relativo a la estructura de los materiales, analizando las diferencias fundamentales que se introducen cuando pasamos del material sólido a un material de la misma composición, pero con una densidad reducida y una estructura celular.

El objetivo final será analizar estos dos aspectos en su conjunto, llegando a lograr una buena comprensión de las diferentes propiedades mecánicas de materiales con estructuras celulares y altos contenidos de cargas minerales.

El siguiente estudio se expone considerando los resultados obtenidos en las diversas técnicas para los dos tipos de matriz polimérica utilizados: polietileno de baja densidad (LDPE) y el copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA).

5.2. Comportamiento mecánico de los materiales en base polietileno de baja densidad (LDPE).

5.2.1. Comportamiento a tracción.

Los ensayos de tracción tienen como objetivo poner de manifiesto el comportamiento elastoplástico de los materiales sometidos a cargas, midiendo las deformaciones resultantes de estos esfuerzos. El resultado de estos ensayos son las curvas esfuerzo-deformación¹. En primer término, estas curvas presentan una parte lineal en la que esfuerzo y deformación son proporcionales. En esta parte el material tiene un comportamiento elástico, y de ella se deduce el módulo de elasticidad o módulo de Young (E). Conocer el límite elástico del material es relevante, pues nos indica la región de uso del material que evita deformaciones permanentes debidas al flujo plástico. A partir del límite elástico, esfuerzo y deformación pierden la linealidad y estamos en la zona de deformación plástica o fluencia. Los parámetros relevantes en esta zona son el esfuerzo de fluencia (primer máximo local después del límite elástico) y la deformación correspondiente o de fluencia. Por lo general, en esta zona la deformación crece con más rapidez que el incremento de los esfuerzos. Por último, al seguir incrementándose la deformación, aparecerá una zona de estricción y la posterior rotura del material. Se calculan aquí también el esfuerzo y deformación de rotura.

En termoplásticos semicristalinos como los que nos ocupan en el presente estudio, polietileno de baja densidad (LDPE) y copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), han de considerarse algunos fenómenos debidos por una parte a la naturaleza bifásica de estos polímeros (la acción de refuerzo de la parte cristalina y de las fibras que se forman durante la deformación microplástica), y por otra por la interacción entre las cargas minerales y el polímero². La acción más importante de las cargas minerales en termoplásticos semicristalinos está dirigida a mejorar su resistencia. Esto requiere de inicio una buena adhesión de la matriz polimérica a las cargas minerales. En este punto, el uso de un agente compatibilizante es fundamental para evitar el despegue de las cargas y la matriz, que genera los huecos que actúan como defectos

por los que se inicia la fractura. Además, una buena dispersión de las cargas en la matriz también es importante a la hora de evitar concentraciones de esfuerzos y por lo tanto una fractura frágil y rápida³.

En cuanto al comportamiento de las estructuras celulares en tracción, el módulo de elasticidad está determinado fundamentalmente por la flexión de las aristas y el estiramiento de las paredes de las celdas. Una vez pasado el límite elástico, los esfuerzos de tracción provocan un alineamiento de las aristas de las celdas, dominando el mecanismo de estiramiento de las paredes o aristas, según el tipo de estructura. Por último, la fractura sobreviene por la propagación de una primera grieta, y es de tipo rápido y frágil. La figura 5.1 representa el esquema de una fractura frágil en una espuma de celda abierta⁴.

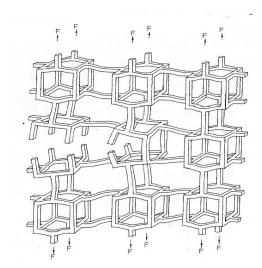


Figura 5.1. Propagación de una grieta a través de una espuma de celda abierta debido a los esfuerzos de tracción.

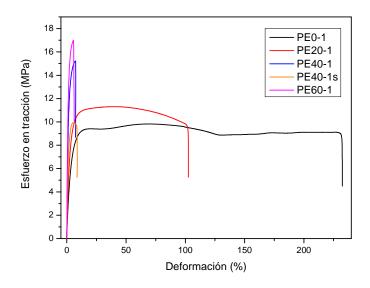
A continuación se exponen los resultados obtenidos para las muestras bajo estudio.

Resultados para las muestras sólidas.

La tabla 5.1 presenta los valores obtenidos en los ensayos de tracción para los materiales sólidos a medida que se incrementa el contenido de carga mineral de las muestras. Todos los materiales presentan un 4% en peso de compatibilizante LLDPE-g-MAH en su composición, excepto la muestra PE40-1s, con un 40% de carga mineral, que servirá para poner de manifiesto la influencia de la adhesión carga-polímero en el comportamiento elasto-plástico de los materiales compuestos poliméricos. La figura 5.2 presenta las curvas esfuerzo-deformación para los materiales sólidos.

Muestra	Módulo	Esfuerzo de	Deformación de	Esfuerzo de	Deformación
	(MPa)	fluencia	fluencia (%)	rotura	de rotura (%)
		(MPa)		(MPa)	
PE0-1	236 ± 5	9.4 ± 0.2	15.5 ± 0.3	7.7 ± 0.8	232.3 ± 91.2
PE20-1	340 ± 12	11.0 ± 0.1	14.9 ± 2.0	9.1 ± 0.4	102.4 ± 24.4
PE40-1	835 ± 10	15.2 ± 0.5	7.4 ± 1.7	14.1 ± 0.6	7.5 ± 1.8
PE40-1s	499 ± 24	9.9 ± 0.2	4.8 ± 0.1	8.6 ± 0.4	8.7 ± 0.9
PE60-1	1111 ± 32	17.0 ± 0.7	5.6 ± 1.1	16.4 ± 0.7	5.8 ± 1.1

Tabla 5.1. Valores obtenidos en las pruebas de tracción para los materiales sólidos con base LDPE.



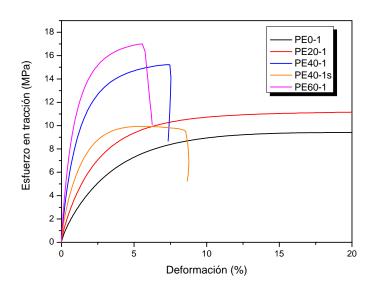


Figura 5.2. Curvas esfuerzo-deformación en tracción para los materiales sólidos en base LDPE con distintos contenidos de ATH junto con una ampliación de la zona hasta el 20% de deformación.

La primera zona a analizar es la de comportamiento elástico, que ocurre a bajos niveles de deformación (menores del 1%), en la que esfuerzo y deformación son proporcionales, siendo la constante de proporcionalidad el módulo de elasticidad o módulo de Young. Los valores del módulo aumentan a medida que crece el porcentaje de carga mineral, comportamiento reportado en numerosas publicaciones^{5,6}. Este aumento del módulo de elasticidad es debido al aumento en la cantidad de carga mineral, que incrementa la rigidez del material. La acción del compatibilizante se pone de manifiesto en la reducción en un 40% del módulo para la muestra sin compatibilizante PE40-1s en comparación con la PE40-1. Esta reducción está asociada a la falta de adhesión entre la matriz polimérica y la carga mineral, que conduce a una pobre transmisión de esfuerzos entre ambas.

Una vez sobrepasado el límite elástico, comienzan a actuar los mecanismos de deformación plástica o fluencia. Este punto de inicio viene marcado por el parámetro esfuerzo de fluencia, primer máximo local de la zona de deformaciones permanentes. El comportamiento reportado en el esfuerzo de fluencia con el aumento de carga mineral en la composición de los materiales es generalmente de una reducción del mismo^{7,8,9,10}, debida fundamentalmente a que la falta de cohesión entre carga y polímero produce la aparición de grietas que se transforman en posteriores cavitaciones. Este es un resultado negativo, pues limita la carga que puede soportar un material compuesto a tracción sin sufrir deformaciones permanentes. En las muestras bajo estudio, sin embargo, la adición del polietileno injertado (LLDPE-g-MAH), da lugar a un aumento del esfuerzo de fluencia con el aumento en el contenido de carga mineral, lo que conduce a un incremento de la resistencia a la tracción, y por lo tanto se incrementa así el rango de esfuerzos en el que los materiales permanecen en la zona elástica. La ausencia de compatibilizante en la muestra PE40-1s conduce a una reducción del 35% en el esfuerzo de fluencia. La figura 5.3 muestra la evolución de los valores del módulo de elasticidad y esfuerzo de fluencia con el contenido de carga mineral. En cuanto a los valores de la deformación en el punto de fluencia, éstos se reducen a medida que aumenta el contenido en carga mineral, pues la reducción de la cantidad de polímero conduce a una limitación en el flujo plástico de los materiales sometidos a tracción. De nuevo, la muestra sin compatibilizante presenta una deformación de fluencia un 35% menor que la muestra compatibilizada, seguramente debido a que el fenómeno de despegue de la carga y el polímero, prevalezca sobre el de la deformación plástica.

Los parámetros que caracterizan la fractura del material, esfuerzo y deformación de rotura, varían notablemente con el aumento de la carga mineral. El comportamiento del esfuerzo de rotura, igual que ocurría para el esfuerzo de fluencia, se ve favorecido por la acción cohesiva

del compatibilizante, aumentando la resistencia a la fractura a medida que aumenta el contenido de carga mineral. Las muestras no compatibilizadas presentan una reducción del 40% en la resistencia a la fractura en comparación con las mismas muestras compatibilizadas. La deformación de rotura se reduce drásticamente con el aumento del contenido de carga, debido a una reducción del flujo plástico que da a los materiales un carácter frágil, frente a la ductilidad de los materiales con bajos contenidos de carga mineral (PEO-1, PE20-1), que son capaces de absorber grandes cantidades de energía antes de fracturarse, siendo así materiales más tenaces.

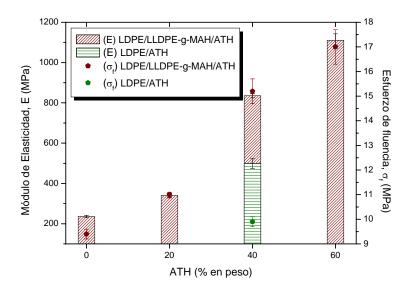


Figura 5.3. Valores del módulo de elasticidad (barras) y esfuerzo de fluencia (puntos) para las muestras sólidas en base LDPE.

Resultados para las muestras con estructura celular.

En el caso de las muestras con estructura celular y distintos contenidos de carga mineral los mecanismos de fractura son más complejos que en los materiales sólidos, debido a que se introduce un nuevo factor que reduce notablemente la rigidez de estos materiales, a saber, las celdas generadas en el interior del material. Hay que hacer notar en este punto que las muestras espumadas ensayadas en tracción se han obtenido por el método de espumación libre, que como se ha visto en el anterior capítulo, da lugar a estructuras celulares inhomogéneas, con un alto grado de coalescencia y por lo tanto tamaños de celda mayores que en las espumas generadas bajo presión. Asimismo, el porcentaje de celdas abiertas en la estructura celular será también relevante, pues así como en las estructuras de celda cerrada el esfuerzo de tracción es soportado por las aristas y paredes de las celdas, en las estructuras de celda abierta, este esfuerzo solamente está soportado por las aristas de las celdas, existiendo,

por lo tanto, variaciones en los mecanismos involucrados. Estos efectos van a ser observados en los resultados posteriores.

Muestra	Módulo	Esfuerzo	Deformación	Esfuerzo de	Deformación
	(MPa)	de fluencia	de fluencia	rotura	de rotura (%)
		(MPa)	(%)	(MPa)	
PEO-1E	46 ± 4	2.4 ± 0.1	28.8 ± 9.5	2.2 ± 0.4	39.2 ± 8.9
PE20-1E	80 ± 7	3.0 ± 0.2	12.1 ± 3.9	2.8 ± 0.2	14.6 ± 4.5
PE40-1E	136 ± 8	3.1 ± 0.1	5.4 ± 0.5	2.9 ± 0.1	5.9 ± 0.6
PE40-1sE	146 ± 14	2.4 ± 0.2	2.8 ± 0.9	2.2 ± 0.2	3.4 ± 1.0
PE60-1E	218 ± 35	3.0 ± 0.2	1.8 ± 0.5	2.9 ± 0.2	2.1 ± 0.6

Tabla 5.2. Valores obtenidos en tracción para los materiales con estructura celular en base LDPE.

Los valores obtenidos en los ensayos de las muestras con estructura celular se presentan en la tabla 5.2. Asimismo, la figura 5.4 presenta las curvas esfuerzo-deformación para los diferentes contenidos de carga mineral de los mismos materiales con una estructura celular y una densidad reducida prácticamente a la mitad ($\rho_r \sim 0.59$). Todas las magnitudes analizadas para las muestras sólidas presentan una notable reducción en las muestras espumadas. Las curvas comparadas para cada muestra se presentan en la figura 5.5.

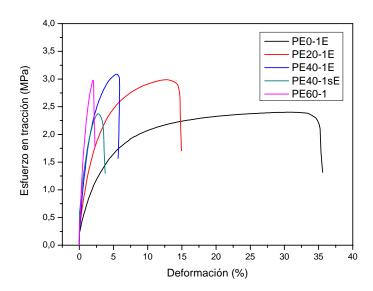


Figura 5.4. Curvas esfuerzo-deformación para las muestras espumadas ($p_r \sim 0.59$) en base LDPE.

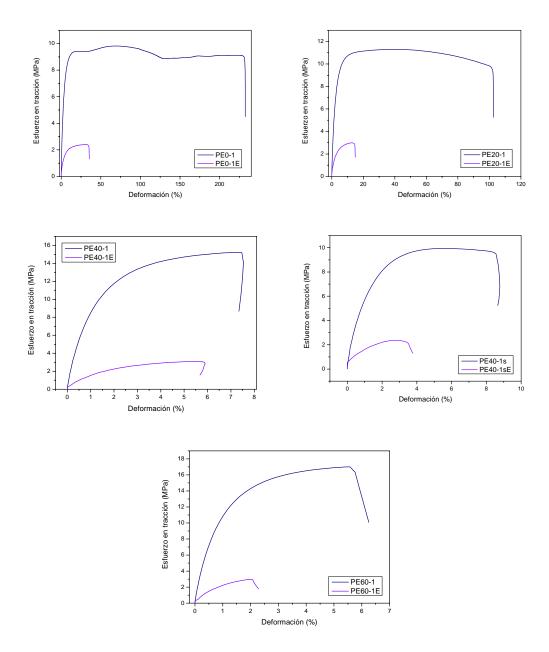


Figura 5.5. Curvas esfuerzo-deformación comparadas entre los materiales sólidos y los materiales con estructura celular en base LDPE.

La zona elástica presente a bajos niveles de deformación determina el módulo de elasticidad de las muestras espumadas. El efecto del aumento de la carga mineral se traduce de nuevo en un aumento del módulo en las muestras, comportamiento reportado para otras espumas, cuya rigidez se incrementa con la adición de cargas minerales de refuerzo^{11,12}. En el caso de las espumas, sin embargo, no se aprecia una diferencia en la rigidez de las mismas debida a la acción del compatibilizante, quizá porque la transmisión de esfuerzos a bajos niveles de deformación no esté concentrada únicamente sobre las cargas, sino también sobre la presencia de una estructura celular, teniendo así menos relevancia la naturaleza de la unión cargapolímero.

Pasado el límite elástico, aparece de nuevo la zona de deformación plástica o fluencia caracterizada por los parámetros esfuerzo y deformación de fluencia. El esfuerzo de fluencia, que se veía favorecido en las muestras sólidas a medida que aumentaba el porcentaje de carga debido a la acción del compatibilizante, en las muestras espumadas no presenta este incremento. Sin embargo, tampoco se ve reducido por la presencia de la estructura celular, sino que los efectos combinados de las celdas y la carga mineral mantienen este parámetro aproximadamente constante para las muestras cargadas, encontrándose de nuevo la mayor diferencia entre las muestras con y sin compatibilizante, poniendo una vez más de manifiesto que una buena adhesión carga-polímero en fundamental en la resistencia a la tracción de los materiales bajo estudio. En cuanto a la deformación en el punto de fluencia, aparece una reducción de la misma con la reducción paulatina de matriz polimérica, debido a un descenso en la capacidad del material para deformarse plásticamente.

En cuanto al comportamiento en la fractura, tanto el esfuerzo como la deformación de rotura presentan valores muy cercanos entre sí a los respectivos esfuerzos y deformaciones de fluencia para todas las muestras. Se deduce de este resultado que la existencia de una estructura celular predomina en la deformación plástica en los mecanismos de rotura de estos materiales, aún habiendo, sobre todo en las muestras con 0 y 20% de ATH, un cierto margen para la deformación plástica (de un 4.6% y 1.9% respectivamente).

Este comportamiento era el esperado en materiales con estructura celular sometidos a tracción. A medida que el material es más rígido, es decir, a medida que el porcentaje de carga aumenta, el paso del régimen lineal a la fractura es más rápido, coincidiendo prácticamente en las muestras con 60% de carga. El porcentaje de celdas abiertas también juega un papel, puesto que en este caso el flujo plástico está limitado a las aristas de las celdas. De hecho, se observa que en el paso de las muestras con 40% al 60% de carga mineral y estructura celular, los esfuerzos de fluencia y de rotura no experimentan una mejora significativa (fig.5.6), debido seguramente al cambio que se produce en estas muestras de una estructura de celda cerrada y una de celda abierta.

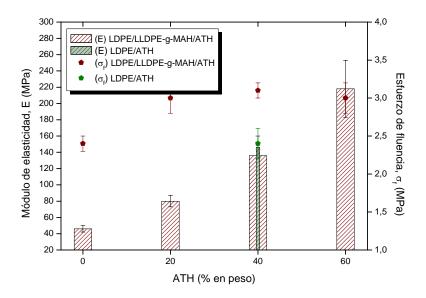


Figura 5.6. Valores del módulo de elasticidad (barras) y esfuerzo de fluencia (puntos) para las muestras espumadas en base LDPE.

Comparativa del comportamiento a tracción de muestras sólidas y espumadas.

Si nos fijamos ahora en las principales diferencias de comportamiento a la tracción entre las muestras sólidas y las muestras con estructura celular, hay que señalar una reducción del módulo de elasticidad del orden de 4/5 en las espumas con relación a las muestras sólidas, manteniéndose el módulo de elasticidad relativo ($E_r = E_f / E_s$) aproximadamente constante con el porcentaje de carga mineral. Es claro por tanto que el factor más relevante en esta reducción del módulo en el régimen lineal se debe a la reducción en densidad de los materiales celulares ($\rho_r \sim 0.59$). Este mismo comportamiento se observa en todas las muestras en los parámetros de esfuerzo de fluencia y esfuerzo de rotura, que se presentan comparados en la figura 5.7. Es interesante señalar también, que la acción del compatibilizante a la hora de mejorar las propiedades mecánicas de los compuestos conduce a que la reducción de propiedades en la zona elástica para las muestras sin carga (PE0-1 y PE0-1E) sea idéntica a la de las muestras con un 60% en peso de hidróxido de aluminio (ATH) (PE60-1 y PE60-1E), teniendo en este último caso un material de excelente comportamiento al fuego.

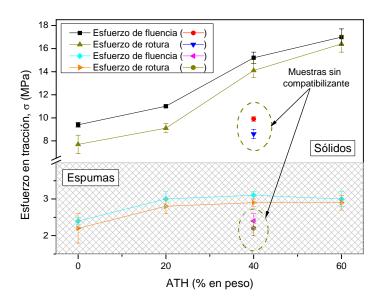


Figura 5.7. Valores de los esfuerzos de fluencia y rotura frente al contenido de carga mineral para las muestras sólidas y espumadas en base LDPE.

En cuanto a los parámetros de deformación de fluencia y deformación de rotura, todas las muestras de estructura celular presentan una reducción en su capacidad de deformación en tracción comparadas con las muestras sólidas, siendo esta reducción mínima, del orden tan sólo de 1/5, para las muestras con 40% de ATH, que como se ha visto en el capítulo anterior, presentan una estructura celular más homogénea.

5.2.1.1. Predicción del módulo de elasticidad y el esfuerzo de fluencia según diversos modelos semi-empíricos.

En este apartado se comparan los valores obtenidos experimentalmente para el módulo de elasticidad y para el esfuerzo de fluencia de las muestras en base LDPE en los ensayos de tracción con los predichos por los modelos teóricos y semi-empíricos que se describen en el Anexo (*). Los modelos que describen mejor el comportamiento de los materiales sólidos con contenidos variables de hidróxido de aluminio (ATH) se utilizan a continuación para determinar los mismos parámetros en los materiales con estructura celular a través del modelo bien conocido propuesto por Gibson y Ashby⁴.

Módulo de elasticidad o de Young.

En primer lugar se han utilizado los modelos que suponen las partículas sólidas como esféricas (ley de las mezclas y modelo de Kerner-Nielsen). El valor utilizado como módulo de elasticidad de la matriz polimérica ha sido el obtenido experimentalmente para los materiales PE0-1, con

un 1% de agente espumante, que considera el incremento del módulo debido a la presencia de las partículas de azodicarbonamida, presente en todos los compuestos sólidos.

Todos los valores experimentales están dentro de los límites previstos por la ley de las mezclas, acercándose más al valor del límite inferior (isotensión). Los valores predichos por la ecuación de Kerner-Nielsen se ajustan mejor al material con menor contenido de carga (PE20-1) y para las muestras de PE40-1s, sin compatibilizante, que presentan menor adhesión entre carga mineral y matriz polimérica. El valor para las muestras con 60% de ATH es el que más se aleja de este modelo (figura 5.8).

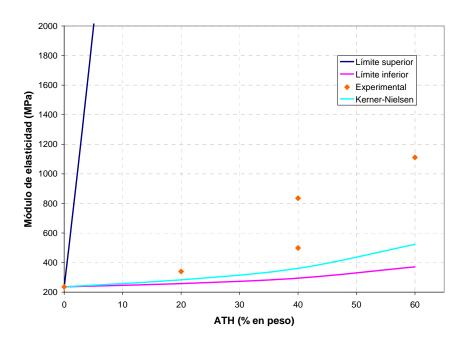


Figura 5.8. Comparación de los valores experimentales obtenidos para el módulo de Young de las muestras sólidas en base LDPE y las curvas predichas por los modelos para partículas esféricas (Ley de las mezclas y modelo de Kerner-Nielsen). $E_m = E_{LDPE+1\%AZO} = 236MPa$; $E_p = E_{ATH} = 76GPa$.

A continuación se han comparado los valores experimentales con los predichos por los modelos que consideran una anisotropía en las partículas minerales (modelo de Halpin-Tsai y modelo de Paul). Como en el caso anterior, estos modelos se ajustan más a las muestras con menor contenido de carga mineral (PE20-1) y a las muestras sin compatibilizante (PE40-1s), desviándose el resto de las muestras (PE40-1 y PE60-1). Según estos modelos se predice un menor valor para el aumento de la rigidez en las muestras con un alto contenido de cargas minerales y una buena adhesión a la matriz polimérica (figura 5.9).

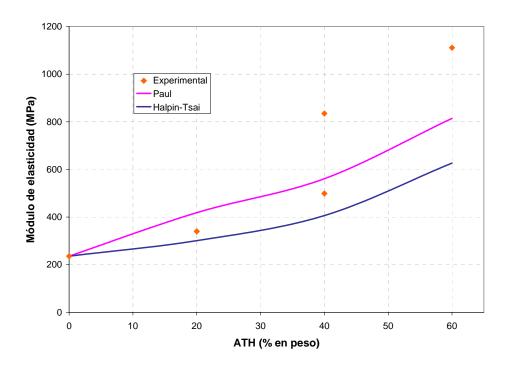


Figura 5.9. Comparación de los valores experimentales obtenidos para el módulo de Young de las muestras sólidas en base LDPE y las curvas predichas por los modelos para partículas anisotrópicas (modelo de Halpin-Tsai y modelo de Paul). $E_m = E_{LDPE+1\%A2O} = 236MPa$; $E_p = E_{ATH} = 76GPa$; D/e = 1.6.

Para describir el comportamiento de los materiales con estructura celular obtenidos a partir de estos sólidos, se han utilizado los modelos de Kerner-Nielsen, Halpin-Tsai y Paul, introducidos en las ecuaciones de Gibson y Ashby para materiales celulares, representando los dos casos extremos de las mismas ($n=1;\ n=2$) (figura 5.10). Para las muestras con un menor contenido de carga (PE0-1 y PE20-1), la curva del modelo de Paul para n=2 es la que se ajusta mejor a los valores experimentales, mientras que el modelo de Halpin-Tsai para n=2 es la que mejor se ajusta para las muestras con mayor contenido de carga mineral (PE40-1, PE40-1s y PE60-1).

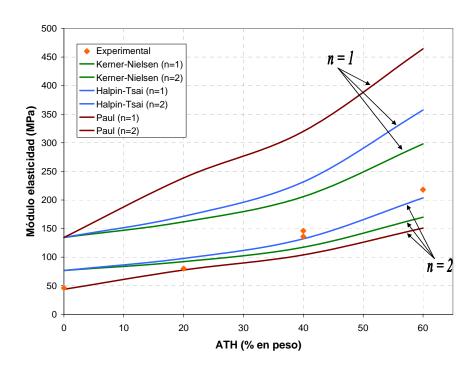


Figura 5.10. Comparación de los valores experimentales obtenidos para el módulo de Young de las muestras con estructura celular en base LDPE y las curvas predichas por los modelos Halpin-Tsai, Kerner-Nielsen y Paul.

Esfuerzo de fluencia.

La figura 5.11 presenta los valores experimentales obtenidos para las muestras sólidas en base LDPE comparados con los predichos por los modelos de la ley de las mezclas, Nicolais-Narkis y Nielsen. Al igual que para el módulo de elasticidad se ha utilizado como referencia el valor del esfuerzo de fluencia de las muestras PE0-1, con un 1% de agente espumante. La tendencia predicha en este caso es de una reducción de los valores del esfuerzo de fluencia con el aumento del contenido de carga mineral. Sin embargo, el comportamiento de los materiales bajo estudio presenta un incremento de este valor con el contenido de ATH, debido posiblemente, como se ha comentado con anterioridad, a la acción del compatibilizante. Es por esto que la muestra PE40-1s, sin compatibilizante, se acerca mucho más a los valores predichos por estos modelos que la misma muestra con compatibilizante (PE40-1).

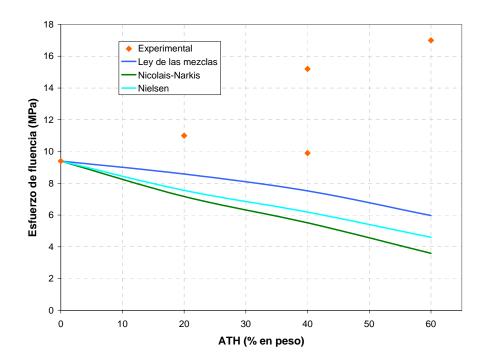


Figura 5.11. Comparación de los valores experimentales obtenidos para el esfuerzo de fluencia de las muestras sólidas en base LDPE y las curvas predichas por los modelos de la ley de las mezclas, Nicolais-Narkis y Nielsen.

En la figura 5.12 se representan las ecuaciones de estos tres modelos, introducidas en las ecuaciones de Gibson y Ashby para los casos n=1 y n=2, comparadas con los valores experimentales para el esfuerzo de fluencia de las muestras con estructura celular. En esta figura puede observarse que mientras los valores experimentales se mantienen aproximadamente constantes con el aumento en el contenido de carga mineral (excepto la muestra sin compatibilizante PE40-1s), los modelos propuestos vuelven a predecir un descenso del valor con el incremento de ATH, de modo que ninguno de ellos se ajusta al comportamiento experimental.

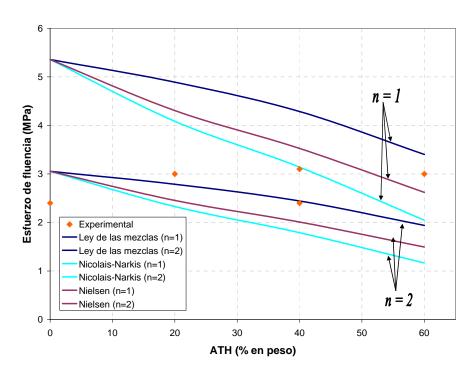


Figura 5.12. Comparación de los valores experimentales obtenidos para el esfuerzo de fluencia de las muestras con estructura celular en base LDPE y las curvas predichas por los modelos de la ley de las mezclas, Nicolais-Narkis y Nielsen dentro de las ecuaciones de Gibson-Ashby.

5.2.2. Comportamiento en compresión a bajas velocidades de deformación.

Del mismo modo que en los ensayos a tracción, los ensayos en compresión a bajas velocidades de deformación ponen de manifiesto el comportamiento elastoplástico de los materiales sometidos a cargas, midiendo las deformaciones resultantes de estos esfuerzos. El resultado de estos ensayos son también las curvas esfuerzo-deformación, de las que se obtiene información sobre el módulo de elasticidad o módulo de Young (E), en la zona lineal; esfuerzo y deformación de fluencia, en la parte de comportamiento plástico; así como también sobre la energía que el material es capaz de absorber a un porcentaje determinado de deformación. Este último dato es de relevancia en aplicaciones donde se requiere absorción de energía mecánica.

En los materiales sólidos, nos ocuparemos de la modificación de estos parámetros a medida que aumenta el contenido de carga mineral de las muestras, así como del efecto introducido por la acción del agente compatibilizante de carga y matriz polimérica.

En nuestros materiales con estructura celular, se analizarán diversos aspectos:

- Las diferencias introducidas por el aumento en el contenido de carga.
- Las diferencias debidas a la ausencia/presencia de un compatibilizante.

- Las diferencias según dos procesos distintos de espumación (espumación libre y moldeo por compresión mejorado).
- Las diferencias según tres grados distintos de expansión (1.7, 2 y 2.3).

A continuación se exponen los resultados obtenidos.

Resultados para las muestras sólidas.

La tabla 5.3 presenta los valores obtenidos en los ensayos de compresión para los materiales sólidos a medida que se incrementa el contenido de carga mineral de las muestras. Todos los materiales contienen un 4% en peso del compatibilizante LLDPE-g-MAH en su composición, excepto la muestra PE40-1s, con un 40% de carga mineral, que servirá para poner de manifiesto la influencia de la adhesión carga-polímero en el comportamiento elasto-plástico de los materiales compuestos poliméricos. La figura 5.13 ilustra las curvas esfuerzo-deformación para los materiales sólidos.

Muestra	Módulo	Esfuerzo de	Energía _{50%}
	(MPa)	fluencia (MPa)	(MPa)
PE0-1	285.8 ± 14	9.2 ± 0.4	1058.2 ±
PE20-1	339.1 ± 26	11.4 ± 0.3	1112.3 ±
PE40-1	414.1 ± 13	11.9 ± 0.3	1232.6 ±
PE40-1s	387.0 ± 27	11.0 ± 0.7	1022.8 ±
PE60-1	759.1 ± 31	17.0 ± 1.0	1580.2 ±

Tabla 5.3. Valores obtenidos en los ensayos de compresión para los materiales sólidos en base LDPE.

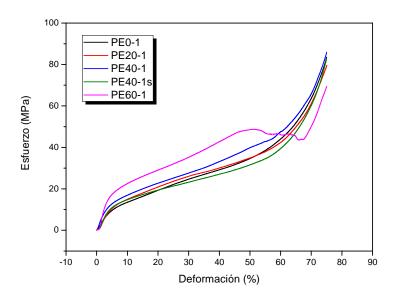


Figura 5.13. Curvas esfuerzo-deformación para las muestras sólidas en base LDPE sometidas a ensayos de compresión.

En la zona de comportamiento elástico, para deformaciones menores del (1-2)%, determinamos el módulo de elasticidad o módulo de Young como la pendiente de la curva esfuerzo-deformación. Como se esperaba, el módulo aumenta a medida que aumenta el contenido de hidróxido de aluminio (ATH), debido al aumento en la rigidez del material introducido por las partículas sólidas. La muestra sin compatibilizante, PE40-1s, presenta una reducción del módulo del orden del 7%, comparada con la muestra con compatibilizante PE40-1, lógicamente debido a la falta de una buena adhesión entre la carga mineral y la matriz polimérica. Esta diferencia es mucho menor que la calculada para las mismas muestras ensayadas a tracción, debido a que en estas últimas la unión carga-polímero es más determinante para el comportamiento de las muestras durante el ensayo.

El punto de inicio de la deformación plástica viene determinado por el esfuerzo de fluencia, primer máximo local de la zona de deformaciones permanentes. Este esfuerzo, cuyo comportamiento reportado es de una reducción del mismo con el aumento del contenido de carga mineral, manifiesta sin embargo, como en las muestras ensayadas a tracción, un aumento con el contenido de ATH, lo que supone una mayor resistencia a la compresión del material final. La muestra sin compatibilizante, PE40-1s, presenta una reducción del esfuerzo de fluencia del orden del 7% respecto a la misma muestra con compatibilizante, PE40-1. La figura 5.14 muestra la evolución de los valores del módulo de elasticidad y esfuerzo de fluencia con el contenido de carga mineral.

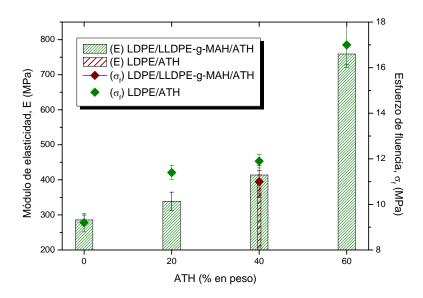


Figura 5.14. Valores del módulo de elasticidad (barras) y esfuerzo de fluencia (puntos) para las muestras sólidas en base LDPE.

En cuanto a los valores de la energía absorbida al 50% de deformación, obtenidos a partir de la integral de la curva esfuerzo-deformación, estos valores se incrementan a medida que aumenta el contenido de carga mineral, manifestándose también aquí la acción del compatibilizante. La muestra PE40-1s presenta una reducción en la energía absorbida del orden del 20% respecto a la misma muestra con compatibilizante, tomando valores menores incluso que los obtenidos para la muestra sin carga mineral.

Resultados para las muestras con estructura celular.

En el caso de las muestras con estructura celular sometidas a ensayos de compresión hay tres mecanismos fundamentales involucrados, la flexión de las paredes de las celdas, el estiramiento de las aristas, y la presión ejercida sobre el gas contenido dentro de las celdas (este último en el caso de estructuras de celda cerrada). Los resultados expuestos en primer lugar corresponden a las muestras espumadas según el proceso de moldeo por compresión mejorado con el menor grado de expansión (1.7), que como se ha visto en el capítulo anterior, presenta la mejor de las estructuras celulares obtenidas, con un alto grado de isotropía y homogeneidad.

Muestra	Módulo (MPa)	Esfuerzo de fluencia (MPa)	Energía _{50%} (MPa)
PE0-1E	28.5 ± 6	1.9 ± 0.1	187.9

PE20-1E	71.8 ± 7	2.8 ± 0.3	234.6
PE40-1E	113.6 ± 27	3.0 ± 0.4	289.7
PE40-1sE	111.3 ± 24	2.8 ± 0.6	224.5
PE60-1E	268.1 ± 38	6.2 ± 0.7	320.8

Tabla 5.4. Valores obtenidos en compresión para los materiales con estructura celular en base LDPE.

Los valores obtenidos en los ensayos de las muestras con estructura celular se presentan en la tabla 5.4. La figura 5.15 contiene las curvas esfuerzo-deformación para los diferentes porcentajes de carga mineral de los mismos materiales con una estructura celular y una densidad reducida prácticamente a la mitad ($\rho_r \sim 0.59$). Todas las magnitudes analizadas para las muestras sólidas manifiestan una notable reducción en las muestras espumadas. En la figura 5.16 se han representado las curvas esfuerzo-deformación comparadas para cada muestra en estado continuo y celular.

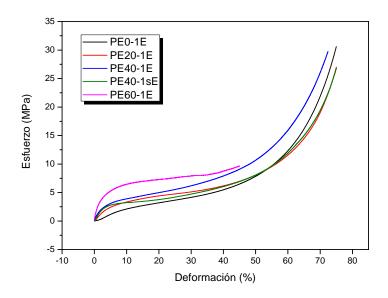
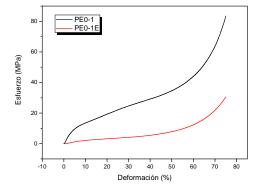
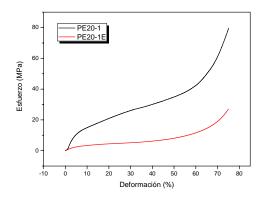


Figura 5.15. Curvas esfuerzo-deformación para las muestras espumadas ($p_r \sim 0.57$) en base LDPE.





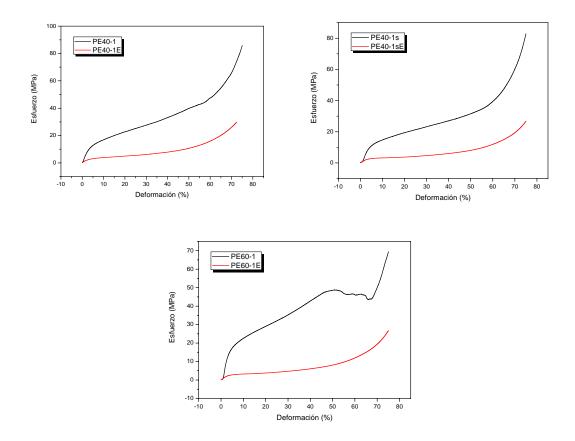


Figura 5.16. Curvas esfuerzo-deformación comparadas entre los materiales sólidos y los materiales con estructura celular en base LDPE.

El módulo de elasticidad se ha calculado a bajos niveles de deformación, encontrando que aumenta con el incremento en el contenido de carga. La acción del compatibilizante no tiene un efecto notable sobre el valor del módulo, quizá porque el efecto predominante reside en la estructura celular. Este mismo resultado se observaba también en las muestras ensayadas a tracción.

El inicio de la zona de deformación plástica nos da el valor del esfuerzo de fluencia. Así como en las muestras espumadas ensayadas a tracción no se observaba un incremento notable del esfuerzo de fluencia con el contenido de carga mineral, en las muestras ensayadas a compresión sí aparece este efecto. Este hecho implica que la mejora proporcionada por la acción del compatibilizante sobre la unión de las partículas sólidas a la matriz se conserva para las muestras con estructura celular, siendo este aumento particularmente notable en la muestra con mayor contenido de ATH (PE60-1E). Estos valores, unidos a los valores del módulo indican que ensayadas a compresión, las muestras con 60% de carga mineral mejoran sus propiedades en comparación con aquellas con menores porcentajes de carga mineral, aún cuando aquellas presentan una estructura celular de celda abierta. La figura 5.17 ilustra los valores del módulo de elasticidad y esfuerzo de fluencia para las muestras con estructura celular.

En cuanto a los valores obtenidos para la energía absorbida al 50% de deformación, se ha comprobado que aumentan con el contenido de carga mineral, observándose además una mejora del comportamiento para las muestras compatibilizadas. Las muestras sin compatibilizante presentan una reducción del orden del 20% en su capacidad para absorber energía mecánica.

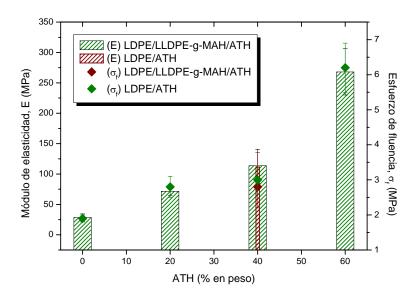


Figura 5.17. Valores del módulo de elasticidad (barras) y esfuerzo de fluencia (puntos) para las muestras espumadas en base LDPE.

Comparativa del comportamiento en compresión de muestras sólidas y espumadas.

La reducción en las propiedades mecánicas en compresión de las muestras espumadas respecto a las mismas muestras sólidas se refleja en una reducción de todos los parámetros analizados hasta el momento. Sin embargo, mientras que el módulo de elasticidad se reduce del orden de un 90% en las muestras sin carga mineral, a medida que el contenido de ATH aumenta, esta diferencia se va reduciendo, siendo la menor reducción (65%) la correspondiente a las muestras con mayor contenido de carga (PE60-1 y PE60-1E). Esta misma reducción de las diferencias entre muestras sólidas y espumadas se observa en el esfuerzo de fluencia, donde pasamos de una reducción del 80% en las muestras sin carga mineral a un 65% en la muestras con 60% de ATH. Sin embargo, las diferencias en la energía absorbida al 50% de deformación se mantienen constantes con una reducción del 80%. Estas diferencias aparecen representadas en la figura 5.18.

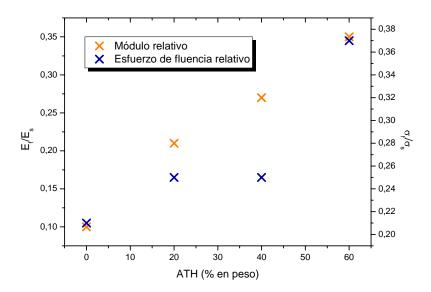


Figura 5.18. Módulo de Young relativo y esfuerzo de fluencia relativo de las muestras en base LDPE con diferentes contenidos de carga mineral (ATH).

Diferencias derivadas del tipo de espumación.

Con el fin de determinar los cambios en las propiedades mecánicas derivados del tipo de espumación llevada a cabo sobre los precursores sólidos (cambios que se han estudiado en relación a la estructura celular de las muestras en el capítulo anterior), se sometieron a ensayos de compresión muestras obtenidas por el proceso de espumación libre con 20, 40 y 60% en peso de carga mineral. La figura 5.19 muestra las curvas esfuerzo-deformación para las espumas sometidas a un proceso de espumación libre y las obtenidas mediante moldeo por compresión mejorado. Es evidente que hay una reducción de todas las magnitudes analizadas hasta el momento (módulo de elasticidad, esfuerzo de fluencia y energía absorbida).

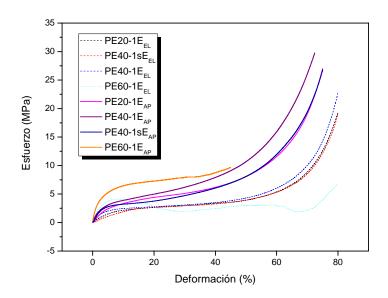


Figura 5.19. Curvas esfuerzo-deformación para las muestras espumadas mediante el proceso de espumación libre (curvas punteadas) y mediante moldeo por compresión mejorado (curvas rectas).

El módulo de elasticidad aumenta con el contenido de carga (tabla 5.5), pero presenta una reducción de 2/5 en valor absoluto en relación a los módulos determinados para las mismas muestras (con el mismo grado de expansión) obtenidas por moldeo por compresión mejorado. Esta diferencia aumenta cuando se trata de las muestras sin compatibilizante, que presentan una reducción de ¾ al pasar a la espumación libre. El esfuerzo de fluencia también presenta una reducción de su valor. Sin embargo, se mantiene la tendencia a aumentar su valor con el contenido de carga mineral. La capacidad para absorber energía también es menor (aproximadamente 2/5) en las espumas obtenidas mediante espumación libre.

Muestra	Módulo	Esfuerzo	Energía _{50%}
(Espumación	(MPa)	de fluencia	(MPa)
libre)		(MPa)	
PE20-1E	42.32 ± 13	0.66 ± 0.1	133.94
PE40-1E	73.42 ± 8	1.73 ± 0.3	150.79
PE40-1sE	28.42 ± 19	0.82 ± 0.1	128.25
PE60-1E	158.56 ± 34	3.09 ± 0.2	138.82

Tabla 5.5. Valores obtenidos en compresión para los materiales con estructura celular en base LDPE espumados mediante el proceso de espumación libre

Diferencias derivadas del grado de expansión.

En las muestras PE40-1 se han estudiado las propiedades obtenidas en los ensayos en compresión de cuatro muestras con diferentes grados de expansión: 1 (sólidos), 1.7, 2 y 2.3. Se pretende así observar la pérdida de propiedades introducida por el descenso en la densidad de las espumas resultantes obtenidas mediante el proceso de moldeo por compresión mejorado. La figura 5.20 muestra las curvas esfuerzo-deformación para estas cuatro muestras.

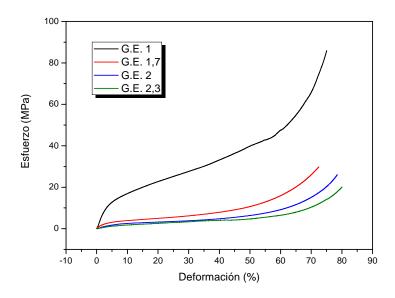


Figura 5.20. Curvas esfuerzo-deformación para los distintos grados de expansión obtenidos para la muestras PE40-1.

Se puede apreciar en la figura cómo la mayor diferencia aparece entre las muestras sólidas y las espumas. Pero también hay una reducción de propiedades (tanto módulo de elasticidad, esfuerzo de fluencia como energía absorbida al 50% de deformación) con el aumento del grado de expansión (tabla 5.6). La figura 5.21 indica como el módulo y el esfuerzo de fluencia siguen una misma tendencia con la reducción de la densidad. Se observa además que esta reducción de propiedades en mayor del grado de expansión 1.7 al 2, en comparación con el paso del grado de expansión 2 al 2.3.

Muestra	Grado	Módulo	Esfuerzo	Energía _{50%}
	espumación	(MPa)	de fluencia	(MPa)
			(MPa)	

PE40-1	1	414.1 ± 13	11.9 ± 0.3	1232.6
PE40-1E	1.7	113.6 ± 27	3.0 ± 0.4	289.7
PE40-1E	2	21.6 ± 5	1.1 ± 0.1	176.24
PE40-1E	2.3	15.8 ± 8	0.9 ± 0.2	142.35

Tabla 5.6. Valores obtenidos en compresión para los materiales con estructura celular en base LDPE con distintos grados de expansión

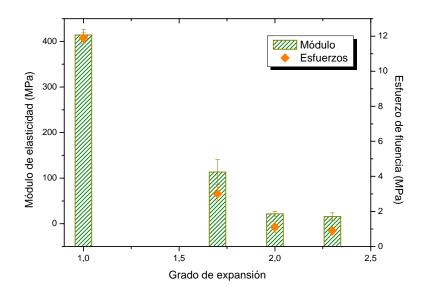


Figura 5.21. Evolución del módulo de elasticidad y esfuerzo de fluencia con el grado de expansión para las muestras en base LDPE y 40% en peso de carga mineral (ATH).

5.2.3. Comportamiento en ensayos de flexión a tres puntos.

Los ensayos de flexión a tres puntos consisten en la aplicación de una carga determinada sobre una probeta biapoyada. Al aplicar la carga la probeta flecta y en todas sus secciones se produce un estado tensional que es de compresión en la mitad superior de la sección y de tracción en su mitad inferior. De estos ensayos se obtienen algunos parámetros de interés como el módulo en flexión, resistencia a la flexión (esfuerzo máximo realizado sobre la probeta antes de la fractura) y deformación en el punto de máximo esfuerzo. Al igual que en otros ensayos ya descritos, esta prueba nos da información acerca de la ductilidad o fragilidad del material, así como de los mecanismos de deformación que predominan en la misma. Estos ensayos se han realizado tanto para las muestras sólidas como para las muestras con estructura celular. La tabla 5.7 presenta los resultados más relevantes obtenidos en estos ensayos.

Capítulo 5. Comportamiento mecánico de materiales compuestos poliméricos retardantes de llama con estructura sólida y celular

Muestra	Módulo en flexión (MPa)	Resistencia a la flexión (MPa)	Deformación por flexión (%)	Muestra	Módulo en flexión (MPa)	Resistencia a la flexión (MPa)	Deformación por flexión (%)
PE0-1	288 ± 19	9.9 ± 0.1	8.7 ± 0.2	PEO-1E	107 ±	4.2 ± 0.4	9.9 ± 0.3 (*)
PE20-1	433 ±	12.8 ± 0.1	7.8 ± 0.5	PE20- 1E	156 ±	5.1 ± 0.3	9.9 ± 0.2 (*)
PE40-1	633 ± 15	15.9 ± 0.3	7.4 ± 0.3	PE40- 1E	260 ± 22	6.3 ± 0.4	8.1 ± 0.8
PE40- 1s	620 ± 24	14.4 ± 0.3	7.5 ± 0.9	PE40- 1sE	238 ± 46	5.2 ± 0.7	6.1 ± 0.7
PE60-1	1220 ± 82	23.1 ± 0.6	6.7 ± 0.1	PE60-1	329 ± 26	5.5 ± 0.3	3.7 ± 0.6

Tabla 5.7. Valores obtenidos en los ensayos de flexión a tres puntos para las muestras sólidas y espumadas en base LDPE. (*) Llegaron al límite de la deformación medida en el aparato.

Estos valores manifiestan que las muestras sólidas presentan un incremento del módulo en flexión a medida que aumenta el contenido de carga, un comportamiento que coincide con el ya visto tanto en compresión como en tracción. Este aumento se debe al incremento de partículas minerales que aportan rigidez al compuesto. La evolución del módulo se puede observar representado en la figura 5.22. La ausencia de compatibilizante reduce ligeramente el módulo frente a las muestras compatibilizadas, debido a la ausencia de una interfaz entre carga y polímero.

La resistencia a la flexión también aumenta con el incremento de cargas minerales. Este resultado, paralelo al observado en tracción para el esfuerzo de fluencia, se atribuye principalmente a la adhesión matriz-partícula, que refuerza la resistencia del material, aumentando en casi un 60% la capacidad del mismo para resistir una carga. En cuanto a la deformación por flexión, esta disminuye con el aumento del contenido de ATH y ello es debido a la menor ductilidad introducida por las cargas minerales.

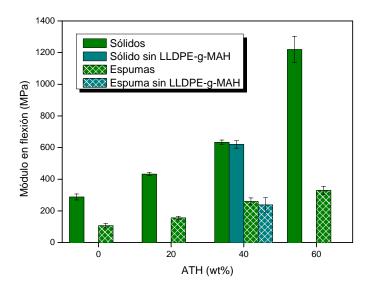


Figura 5.22. Evolución del módulo en flexión con el contenido de carga para las muestras sólidas y espumadas en base LDPE.

Las muestras espumadas también presentan un incremento del módulo con el aumento del contenido de carga, aunque la aparición de celdas en su estructura reduce estos valores en comparación con las muestras sólidas. Esta reducción, que es aproximadamente de un 60% en las espumas de celda cerrada, se incrementa hasta el 75% en las muestras con un 60% de ATH, debido a la menor resistencia que supone su estructura celular de celda abierta, donde toda la tensión está soportada por las aristas de las celdas.

En la resistencia a la flexión de las muestras espumadas encontramos un comportamiento paralelo al del módulo en flexión. Esta resistencia aumenta con el contenido de carga para las muestras cargadas hasta el 40% en peso de ATH, pero sufre una disminución para las muestras PE60-1E, de celda abierta. En la figura 5.23 se ha representado esta tendencia en manera comparativa.

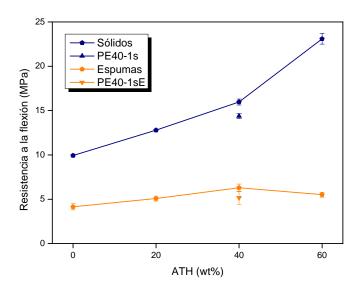


Figura 5.23. Valores de la resistencia a la flexión para las muestras sólidas y espumadas en base LDPE.

Por último, la deformación por flexión de las muestras espumadas disminuye con el contenido de carga y ello es debido a la menor capacidad de deformación plástica que introducen las cargas minerales. De nuevo, el material espumado con un 60% de carga mineral tiene un comportamiento inferior al esperado para su composición, debido fundamentalmente a su estructura celular de celda abierta (figura 5.24).

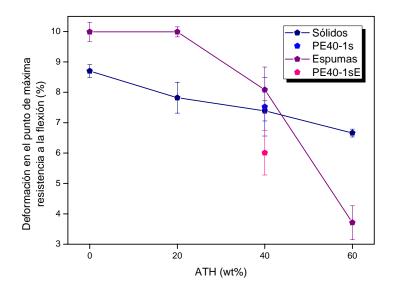


Figura 5.24. Curvas de la deformación en el punto de máxima resistencia a la flexión frente al contenido de carga para los materiales sólidos y espumados.

5.2.4. Caracterización del comportamiento a la fractura. Ensayos de impacto Charpy.

La resistencia al impacto de tipo Charpy es otro parámetro que registra el comportamiento a la fractura de los materiales, dando cuenta de la energía necesaria para la fractura cuando una maza de las características descritas en el apartado 3.4.4.4. del capítulo 3, impacta sobre una muestra en la que previamente se ha practicado una entalla de tamaño normalizado. La energía absorbida para producir la fractura se determina a través de la diferencia de energía potencial del péndulo antes y después del impacto. Los resultados obtenidos para las muestras en base LDPE, tanto sólidas como con estructura celular se presentan en la tabla 5.8.

Materiales	Resistencia al impacto	Materiales	Resistencia al impacto
sólidos	Charpy (kJ/m²)	celulares	Charpy (kJ/m ²)
PE0-1	> 68 (*)	PE0-1E	> 8.1 (*)
PE20-1	22.6 ± 3.0	PE20-1E	> 5.2 (*)
PE40-1	5.1 ± 0.4	PE40-1E	4.4 ± 0.6
PE40-1s	3.8 ± 0.3	PE40-1sE	2.8 ± 0.4
PE60-1	4.4 ± 0.4	PE60-1E	2.9 ± 0.3

Tabla 5.8. Valores para la resistencia al impacto tipo Charpy. (*)No se puede valorar la energía de impacto, ya que las probetas se rompen parcialmente. Se da el dato medio de energía registrado.

A partir de estos valores podemos determinar la influencia del contenido de carga en la fractura así como de la estructura celular frente al comportamiento de los sólidos. Esta medida nos dará una idea cuantitativa de cuándo una fractura es frágil o dúctil. Las muestras sólidas presentan una disminución de la energía necesaria para la fractura a medida que se incrementa el contenido de carga. Esta reducción es de un 93% para las muestras con 60% en peso de ATH en comparación con las muestras sin carga PE0-1. Pasamos pues de un material dúctil, en el que no llega a producirse una fractura total del material, a un material de fractura frágil debido al alto contenido de carga mineral. La ausencia de compatibilizante en la muestra PE40-1s reduce esta energía de impacto a valores por debajo incluso de los obtenidos para las muestras de PE60-1. Esta fragilidad del material procede de la falta de adhesión entre carga y polímero, que supone una diferencia del 25% en comparación con las mismas muestras compatibilizadas. La figura 5.25 presenta los resultados obtenidos para la energía de impacto Charpy en los materiales sólidos junto con los resultados en tracción de la deformación de rotura, que vemos tienen un comportamiento paralelo.

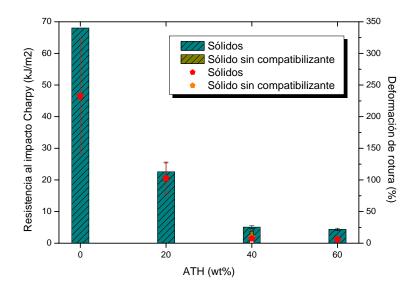


Figura 5.25. Valores de la resistencia al impacto Charpy y deformación de rotura frente al contenido de ATH para las muestras sólidas en base LDPE.

En cuanto a las muestras con estructura celular, cuyos resultados se exponen en la figura 5.26, se observa un descenso muy marcado de la resistencia al impacto, particularmente en las muestras con menos carga, lo que da una idea de la fragilidad que adquieren estos materiales debido a su estructura. A medida que aumenta el contenido de carga esta diferencia se hace menor, pasando de una reducción del 88% en las muestras sin ATH al 34% en las muestras con 60% en peso de carga mineral. La ausencia de compatibilizante en las muestras espumadas también tiene como consecuencia una resistencia 35% menor que para las muestras con una buena adhesión carga-polímero.

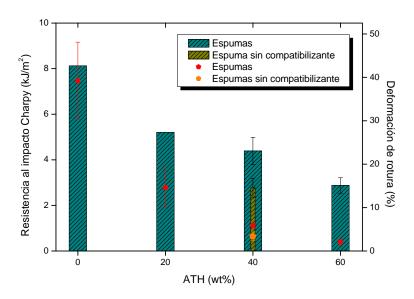


Figura 5.26. Valores de la resistencia al impacto Charpy y deformación de rotura frente al contenido de ATH para las muestras con estructura celular en base LDPE.

5.2.5. Temperatura de flexión bajo carga (HDT).

La temperatura de flexión bajo carga (HDT) es un parámetro habitual de medida relacionado con la estabilidad mecánica y es característico de cada material. El material estudiado se somete a una prueba de resistencia a la deformación por calor con una tensión constante aplicada a una velocidad de calentamiento dada. Las condiciones de esta prueba se han descrito previamente en el apartado 3.4.4.5. del capítulo 3. Hay que señalar que este experimento, además de proporcionar un dato de la estabilidad mecánica y dimensional, también es una prueba de la estabilidad térmica del mismo. En definitiva, esta prueba nos da información de la temperatura límite de aplicación del material en su uso práctico final.

Estos ensayos se han realizado tanto para las probetas sólidas como para las espumadas, estudiando en cada caso la resistencia que aportan las cargas minerales a la estabilidad mecánica, así como el efecto de la estructura celular sobre esta estabilidad. Asimismo se valorarán los efectos del establecimiento de fuertes enlaces entre la matriz polimérica y las cargas minerales por medio del compatibilizante LLDPE-g-MAH.

Los valores obtenidos para las distintas muestras se presentan en la tabla 5.9 junto con el dato del índice de fluidez (MFI) de las mismas. Ambos datos, característicos de cada material, están relacionados entre sí, ya que así como el índice de fluidez (MFI) nos da información acerca los cambios producidos en la viscosidad material fundido a medida que aumenta el contenido de carga mineral, y por lo tanto del grado de inmovilización de las moléculas de la matriz polimérica sobre la carga mineral, del mismo modo, la temperatura de flexión bajo carga (HDT) da cuenta de esta misma inmovilización molecular pero en estado sólido.

		Esp	oumas	
Muestra	HDT (°C)	MFI (g/10min) (130°C; 10kg)	Muestra	HDT (°C)
PE0-1	40.6 ± 0.3	6.9 ± 0.1	PEO-1E	33.9 ± 0.0
PE20-1	44.6 ± 0.7	5.2 ± 0.1	PE20-1E	36.3 ± 0.4
PE40-1	59.9 ± 3.2	3.3 ± 0.1	PE40-1E	38.8 ± 0.3
PE401s	47.7 ± 0.4	5.2 ± 0.1	PE40-1sE	37.1 ± 0.1
PE60-1	70.3 ± 2.5	2.1 ± 0.1	PE60-1	46.9 ± 0.4

Tabla 5.9. Valores de la temperatura de flexión bajo carga (HDT) e índice de fluidez (MFI) para las muestras en base LDPE.

La figura 5.27 muestra la evolución de los valores de temperatura de flexión bajo carga (HDT) para las muestras sólidas y espumadas. En ambas se observa un incremento de la HDT con el contenido de ATH. Se comprueba así que la adición de cargas minerales confiere al material de una mayor resistencia al cambio de temperatura bajo la acción de una carga. Sin embargo, el aumento de la HDT es menor, del orden del 20%, para las muestras con estructura celular. El reblandecimiento de la matriz polimérica por acción del aumento de la temperatura se ve pronunciado por la estructura celular de los materiales espumados, que colapsa provocando una menor resistencia. Así, la adición de un 60% de ATH en las muestras provoca un aumento de 30°C en la temperatura de flexión bajo carga mientras que en las muestras espumadas este aumento es tan sólo de 14°C. El resultado es que hay una diferencia de 23°C en la HDT entre una muestra con 60% de ATH sólida y la misma muestra espumada.

La acción del compatibilizante también se pone de manifiesto en estos resultados. En las muestras sólidas, la muestra sin compatibilizante presenta una HDT 12.2°C menor que la muestra compatibilizada. Como se ha descrito anteriormente, la fuerte unión creada entre los grupos hidroxilo del hidróxido de aluminio (ATH) y la matriz polimérica limitan la movilidad de las cadenas alrededor de las cargas, y esta inmovilización es mayor cuanto mayor es el contenido de carga mineral. Esta diferencia debida a la compatibilización, sin embargo, es tan sólo de 1.7°C para las muestras espumadas, lo que implica que la estructura celular es la principal responsable de la pérdida de estabilidad dimensional de los materiales celulares.

La figura 5.27 muestra también la evolución de los valores HDT y MFI para las distintas muestras. Se comprueba que estos valores siguen tendencias inversas, un mayor contenido de carga implica mayor viscosidad, y por lo tanto menor fluidez, al mismo tiempo que una mayor resistencia a la temperatura bajo la acción de una carga.

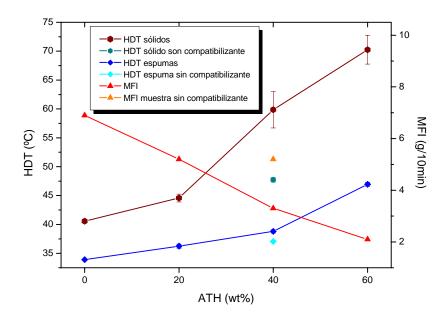


Figura 5.27. Representación de los valores de temperatura de flexión bajo carga (HDT) e índice de fluidez (MFI) para las muestras en base LDPE.

La medida de la HDT es al fin y al cabo una medida de la resistencia mecánica, con una configuración semejante a la de los ensayos a flexión, en la que la deformación está limitada. Los resultados de la HDT, por lo tanto, estarán conectados con el valor del módulo a flexión ya expuesto. La figura 5.28 representa los valores del módulo a flexión y HDT de las muestras sólidas y espumadas. Efectivamente, un mayor valor del módulo implica una mayor temperatura de flexión bajo carga, indicando una mayor estabilidad mecánica de las muestras con el aumento del contenido de carga, tanto para las muestras sólidas como para las muestras con estructura celular. Es de señalar que las espumas con 60% en peso de ATH presentan un valor del módulo y una HDT mayores que las muestras sólidas sin carga mineral.

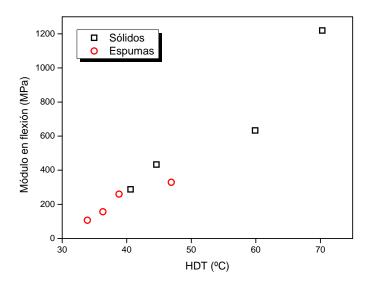


Figura 5.28. Valores del módulo en los ensayos de flexión frente a la temperatura de flexión bajo carga para las muestras sólidas y espumadas en base LDPE.

5.2.6. Ensayos de dureza Shore D.

Los ensayos de dureza nos dan una medida de la resistencia de un material a la penetración por un objeto duro. Los índices de dureza se utilizan principalmente como base de comparación de materiales, de sus especificaciones para manufactura y tratamiento térmico, para el control de calidad y para efectuar correlaciones con otras propiedades de los mismos.

Los resultados obtenidos para todas las muestras en base LDPE se presentan en la tabla 5.10. La dureza presenta un incremento con el contenido de carga mineral, debido a la mayor rigidez de las partículas frente a la del polímero. Las muestras con estructura celular presentan, como es de esperar, una disminución en el valor de su dureza respecto a la de las muestras sólidas en torno a un 50%.

Muestra	Dureza Shore D (°)	Muestra	Dureza Shore D (°)
PE0-1	50 ± 0	PEO-1E	22.8 ± 2.6
PE20-1	54 ± 0	PE20-1E	21.8 ± 2.9
PE40-1	63 ± 0	PE40-1E	26.8 ± 1.3
PE40-1s	58 ± 0	PE40-1sE	27.0 ± 1.4
PE60-1	66 ± 1	PE60-1E	34.0 ± 1.7

Tabla 5.10. Tabla con los grados de dureza Shore D para las muestras en base LDPE.

La figura 5.29 representa los valores obtenidos para este parámetro en todas las muestras. Hay que señalar que la presencia del compatibilizante incrementa la dureza en los materiales sólidos; sin embargo las muestras con estructura celular no presentan esta diferencia, dominando por el tanto la presencia de celdas en la estructura frente a la unión carga-polímero.

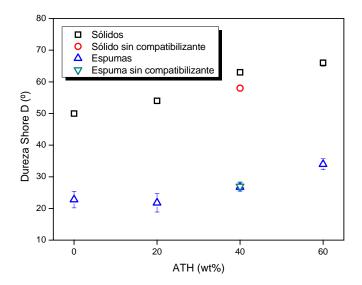


Figura 5.29. Representación de los grados de dureza Shore D para las muestras con base LDPE.

5.3. Comportamiento mecánico de los materiales en base el copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA).

5.3.1. Comportamiento a de tracción.

Resultados para las muestras sólidas.

En este apartado se exponen los resultados obtenidos en los experimentos de tracción llevados a cabo para las muestras sólidas y espumadas en base el copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA). La naturaleza de este polímero, formado a partir de los monómeros de etileno y acetato de vinilo, es de tipo termoplástico elastomérico, caracterizado por una baja cristalinidad y como consecuencia una baja rigidez^{13,14}. Asimismo, a la hora de analizar los resultados en tracción obtenidos para estas muestras, habrá que considerar dos puntos importantes. El primero es que el EVA posee una mejor capacidad de compatibilización con las cargas minerales de hidróxido de aluminio (ATH), debido a su naturaleza polar^{15,16}. El segundo punto a considerar es que, salvo las muestras E40-1s y E40-1sE, el resto presentan en su composición el compatibilizante LLDPE-g-MAH en un 4% en peso. Este polímero, utilizado habitualmente en mezclas con EVA (como es el caso de los cables u otros tipos de cubiertas y recubrimientos),

modifica las propiedades mecánicas finales de los materiales dotándoles de una mayor rigidez y resistencia a la fractura.

Muestra	Módulo	Esfuerzo	Deformación	Esfuerzo de	Deformación
	(MPa)	de fluencia	de fluencia	rotura	de rotura (%)
		(MPa)	(%)	(MPa)	
E0-1	23 ± 2	2.5 ± 0.1	48.4 ± 3.3	4.8 ± 0.5	422.7 ± 32.4
E20-1	29 ± 2	3.4 ± 0.1	49.3 ± 5.2	6.2 ± 0.1	447.9 ± 5.2
E40-1	46 ± 6	4.8 ± 0.2	41.7 ± 1.2	5.7 ± 0.7	426.5 ± 31.0
E40-1s	31 ± 3	2.3 ± 0.2	37.3 ± 2.5	3.4 ± 0.6	425.0 ± 37.6
E60-1	146 ± 7	6.2 ± 0.1	9.9 ± 0.6	5.2 ± 0.4	51.6 ± 6.7

Tabla 5.11. Valores obtenidos en las pruebas de tracción para los materiales sólidos en base EVA.

Los valores obtenidos en los ensayos de tracción para las muestras sólidas se ilustran en la tabla 5.11. Las curvas esfuerzo-deformación correspondientes son representadas en la figura 5.30. La zona elástica, a bajos niveles de deformación, caracteriza el módulo de elasticidad de las muestras. Se puede observar que aumentar el porcentaje de carga mineral conduce a un aumento de la rigidez del material y consiguientemente un incremento en el módulo. La muestra E40-1s, sin compatibilizante, presenta una marcada reducción del módulo respecto a la misma muestra compatibilizada, poniendo de manifiesto la función de una buena compatibilización entre carga y polímero a la hora de obtener un material rígido en el que haya una transmisión de esfuerzos entre ambas fases.

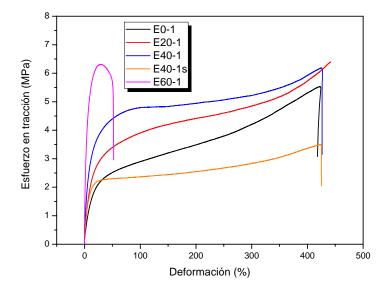


Fig 5.30. Curvas esfuerzo-deformación en tracción para los materiales sólidos en base EVA.

Fuera de la zona elástica, comienza la zona de fluencia, que caracterizaremos de nuevo por el esfuerzo y deformación de fluencia. Igual que se ha comentado previamente para las muestras en base LDPE, pese a que en general el comportamiento reportado para el esfuerzo de fluencia es su descenso con el aumento de la carga, la adhesión carga-polímero debida al polietileno injertado (LLDPE-g-MAH) favorece que la deformación plástica tenga comienzo para valores más altos del esfuerzo a tracción, y ello es debido a que la fluencia por cizalla de la matriz polimérica con las partículas rígidas requiere mayores esfuerzos. Este hecho se hace evidente en el caso de la muestra sin compatibilizante, E40-1s, donde el esfuerzo de fluencia se ve reducido a valores similares al de la matriz polimérica sin adición de cargas, poniendo de manifiesto que dada la ductilidad del EVA, el compuesto sometido a tracción sin unión entre carga y polímero no ofrece apenas resistencia. En la figura 5.31 se muestra cómo existe un aumento en el esfuerzo de fluencia paralelo al aumento del módulo de elasticidad con el contenido de carga. Debido a la ductilidad propia del copolímero EVA, la deformación de fluencia se mantiene prácticamente constante para los compuestos a medida que aumenta el contenido de carga, siendo notable su descenso tan sólo para las muestras con un contenido del 60% en peso de ATH.

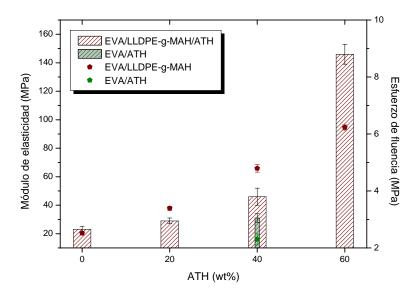


Figura 5.31. Valores del módulo de elasticidad (barras) y esfuerzo de fluencia (puntos) para las muestras sólidas en base EVA.

En cuanto al fenómeno de la fractura, descrito por los parámetros de esfuerzo y deformación de rotura, salvo la muestra con un 60% de carga mineral, el resto de las muestras presentan una

deformación de rotura muy similar y que llega prácticamente al límite del extensómetro de medida. Las muestras se estiran enormemente antes de fallar, alcanzando longitudes iguales a varias veces su longitud original. El material termina ofreciendo una resistencia creciente a la carga, desviándose la curva claramente hacia arriba. No se observa una diferencia notable en la deformación de rotura entre las muestras con y sin compatibilizante, de modo que el mecanismo de deformación que predomina es la naturaleza elastomérica del copolímero de EVA, que permite una deformación plástica elevada, más allá de la naturaleza de la interfaz entre carga y polímero. Este polímero, por su ductilidad, crea una zona de deformación del volumen de la probeta (zona de estricción) muy extensa antes de que las grietas creadas por la separación matriz-partícula se propaguen por la coalescencia de los huecos. Este tipo de deformación es la denominada fluencia por cizalla. Tan sólo una cantidad alta de cargas minerales, suficiente para aumentar la rigidez del material, disminuye la deformación de rotura en el caso de la muestra E60-1.

Resultados para las muestras con estructura celular.

Los valores obtenidos para los ensayos de tracción en los materiales con estructura celular, así como las curvas esfuerzo-deformación de los mismos se presentan respectivamente en la tabla 5.12 y la figura 5.32.

Muestra	Módulo	Esfuerzo	Deformación	Esfuerzo de	Deformación
	(MPa)	de fluencia	de fluencia	rotura	de rotura (%)
		(MPa)	(%)	(MPa)	
E0-1E	8 ± 2	0.8 ± 0.2	37.9 ± 2.7	2.2 ± 0.9	419.8 ± 9.9
E20-1E	10 ± 1	1.1 ± 0.3	55.5 ± 7.3	1.8 ± 0.3	414.1 ± 85.9
E40-1E	17 ± 3	1.6 ± 0.1	52.2 ± 6.2	1.5 ± 0.1	79.9 ± 17.4
E40-1sE	16 ± 2	0.9 ± 0.6	25.5 ± 1.2	1.3 ± 0.1	240.6 ± 93.1
E60-1E	57 ± 8	2.3 ± 0.1	6.9 ± 0.9	2.3 ± 0.3	20.6 ± 2.9

Tabla 5.12. Valores obtenidos en las pruebas de tracción para los materiales con estructura celular en base EVA.

El módulo de elasticidad de las muestras espumadas evidencia un incremento con el aumento del contenido de carga, como se ha observado en el resto de las muestras estudiadas. La mayor rigidez del compuesto a medida que aumenta el contenido de partículas es el principal motivo de este aumento. En el caso de las muestras con estructura celular no hay una diferencia tan notable entre las muestras con y sin compatibilizante en el valor del módulo. Recordemos que este comportamiento aparecía también en las muestras espumadas en base LDPE.

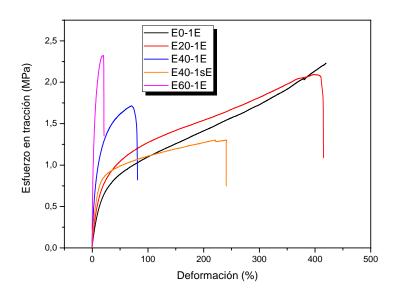


Fig 5.32. Curvas esfuerzo-deformación en tracción para los materiales espumados en base EVA.

En la zona de deformación plástica o fluencia, se observa un claro incremento en el esfuerzo de fluencia con el contenido de cargas minerales, lo que supone un claro beneficio en el uso final del material debido al incremento de la zona en la que se produce una respuesta elástica a los esfuerzos a tracción. La capacidad de deformación en el punto de fluencia sufre una reducción notable en las muestras con mayor contenido de carga (60% en peso de ATH), debido principalmente a la menor ductilidad de las mismas; sin embargo, este parámetro también se ve favorecido por la acción del compatibilizante, como se observa en el aumento de la deformación de fluencia de un 50% en las muestras compatibilizadas, y ello es debido a una mejor transmisión de esfuerzos entre las dos fases matriz-partícula. La figura 5.33 muestra el incremento conjunto del módulo y el esfuerzo de fluencia frente al contenido de cargas minerales.

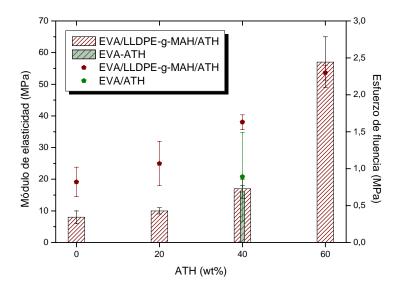


Figura 5.33. Valores del módulo de elasticidad (barras) y esfuerzo de fluencia (puntos) para las muestras estructura celular en base EVA.

En cuanto a los mecanismos de fractura, la naturaleza elastomérica del copolímero EVA se pone de manifiesto en la amplia zona de deformación plástica que precede a la fractura, que va disminuyendo a medida que aumenta la carga. La unión carga-polímero también interviene en este fenómeno, habida cuenta de la diferencia de la deformación de rotura entre las muestras E40-1E y E40-1sE. En este caso, la fractura del material compatibilizado ocurre mucho antes que la del material sin compatibilizar, evidenciando que la ausencia de compatibilizante en la muestra E40-1sE facilita la deformación de las cadenas poliméricas alrededor de las cargas en contraste con la muestra E40-1E, en la que la existencia de una interfaz carga-polímero, unida a la contribución de la estructura celular en la rotura, permiten una rotura a menores deformaciones.

Comparativa de los materiales sólidos y con estructura celular.

La generación de una estructura celular en los materiales de EVA supone una reducción de las propiedades mecánicas. En la zona lineal se obtiene una reducción del 65% en el módulo de elasticidad, en comparación con las muestras sólidas. Hay que hacer notar que esta reducción es menor, para el mismo grado de espumación ($p_r \sim 0.57$), que en las muestras con base LDPE. Puede que en este resultado intervenga la mejor compatibilización del copolímero de EVA con las cargas minerales, que como hemos visto es un factor determinante en el comportamiento de los materiales en la zona elástica.

Por su parte, el esfuerzo de fluencia experimenta igualmente una reducción en torno al 65% cuando pasamos del material sólido al mismo material espumado. El hecho de que aparezca una fase gaseosa en la estructura hace que el material sea menos resistente a la tracción, al ser menor la cantidad de masa sujeta a la estricción. Es interesante señalar que así como en los materiales en base LDPE y estructura celular el esfuerzo de fluencia no presentaba un incremento con el contenido de carga mineral, este efecto sí se observa en las muestras espumadas en base EVA, lo cual supone un mejor comportamiento de estas muestras que las mismas en base LDPE.

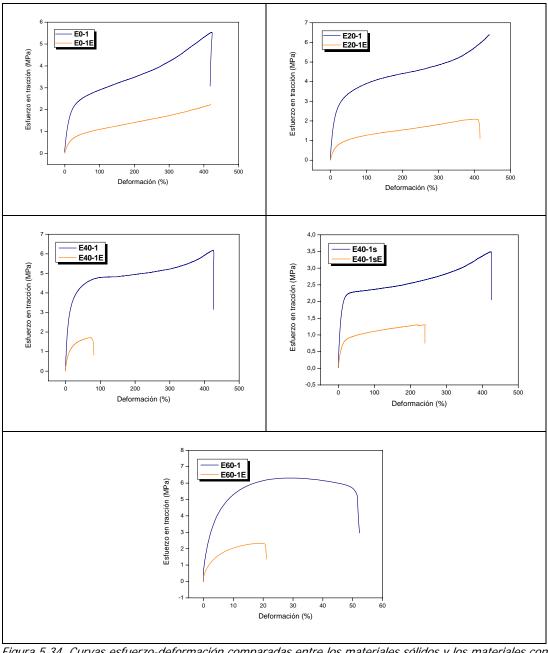
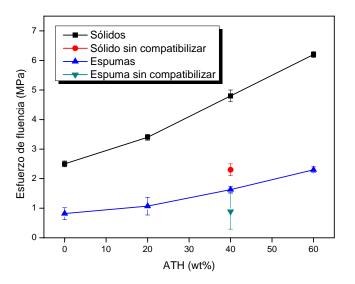


Figura 5.34. Curvas esfuerzo-deformación comparadas entre los materiales sólidos y los materiales con estructura celular en base EVA.

En la figura 5.34 se han dibujado las curvas esfuerzo-deformación comparadas entre materiales sólidos y materiales con estructura celular en base EVA. Es notable el hecho de que, en contraste con el comportamiento de las muestras en base LDPE, la compatibilización, unida a un alto contenido de cargas minerales, reduce la capacidad de deformación del material compuesto de estructura celular. En contraste con las altas deformaciones obtenidas para las muestras E0-1E, E20-1E y E40-1sE. Finalmente, la figura 5.35 ilustra la relación de los esfuerzos a tracción para todas las muestras en base EVA.



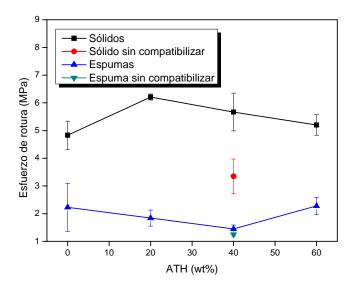


Figura 5.35. Resultados de los esfuerzos de fluencia y rotura para las muestras sólidas y celulares en base EVA.

5.3.1.1. Predicción del módulo de elasticidad y el esfuerzo de fluencia según diversos modelos semi-empíricos.

En este apartado se comparan los valores experimentales del módulo de elasticidad y el esfuerzo de fluencia de las muestras en base EVA con los modelos teóricos y semi-empíricos ya utilizados en el apartado 5.2.1.1. para las muestras en base LDPE y descritos en el Anexo (*). Se aplicarán estos modelos tanto para las muestras sólidas como para las muestras con estructura celular.

Módulo de elasticidad o de Young.

La figura 5.36 representa los valores experimentales obtenidos para las muestras sólidas en base EVA a tracción junto con los modelos que suponen las partículas de carga mineral como esféricas (ley de las mezclas y modelo de Kerner-Nielsen). Como en las muestras en base LDPE, los valores utilizados como referencia del módulo de la matriz han sido los obtenidos para la muestra E0-1, considerando así el 1% de azodicarbonamida presente en todas las muestras, y que supone un aumento del módulo. Asimismo hay que considerar que la matriz de estos compuestos es una mezcla de EVA y LLDPE (4% en peso).

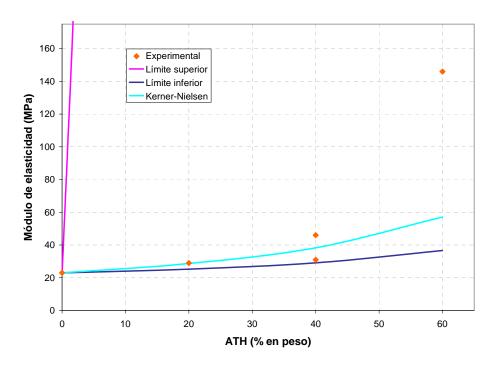


Figura 5.36. Comparación de los valores experimentales obtenidos para el módulo de Young de las muestras sólidas en base EVA y las curvas predichas por los modelos para partículas esféricas (Ley de las mezclas y modelo de Kerner-Nielsen). $E_m = E_{EVA+1\%AZO} = 23MPa$; $E_p = E_{ATH} = 76GPa$.

Los valores experimentales están dentro de los previstos por la ley de las mezclas, acercándose más a los valores del límite inferior (isotensión). Vemos como el valor para la muestra sin compatibilizante se acerca más a los valores del modelo de adhesión nula que la muestra con compatibilizante. A medida que aumenta el contenido de carga mineral, los valores experimentales distan cada vez más de las curvas calculadas, siendo la diferencia mayor para la muestra E60-1.

Los modelos que consideran cierta anisotropía en las partículas sólidas se muestran en la figura 5.37. La curva predicha por las ecuaciones de Halpin-Tsai se ajusta bien para todas las muestras hasta el 40% de carga mineral, pero de nuevo la muestra E60-1 aumenta considerablemente su valor experimental en relación al teórico. El valor de la muestra sin compatibilizante, sin embargo, queda por debajo del predicho por los dos modelos.

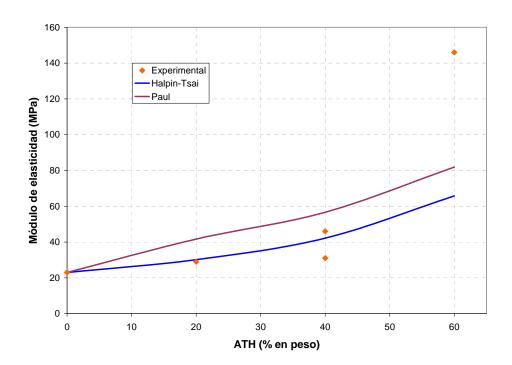


Figura 5.37. Comparación de los valores experimentales obtenidos para el módulo de Young de las muestras sólidas en base EVA y las curvas predichas por los modelos para partículas anisotrópicas (modelo de Halpin-Tsai y modelo de Paul). $E_m = E_{EVA+1\%AZO} = 23MPa$; $E_D = E_{ATH} = 76GPa$; D/e = 1.6.

Se han introducido las ecuaciones de los modelos de Kerner-Nielsen, Halpin-Tsai y Paul en las ecuaciones de Gibson y Ashby para materiales celulares, para los casos extremos en los que n = 1; y n = 2 (figura 5.38). Hasta el 40% de carga mineral, los valores experimentales quedan dentro de las curvas previstas por las ecuaciones de Kerner-Nielsen y Halpin-Tsai, acercándose más al caso n = 2. La muestra con 60% de carga mineral vuelve a quedar muy por encima de los valores previstos por cualquiera de los modelos.

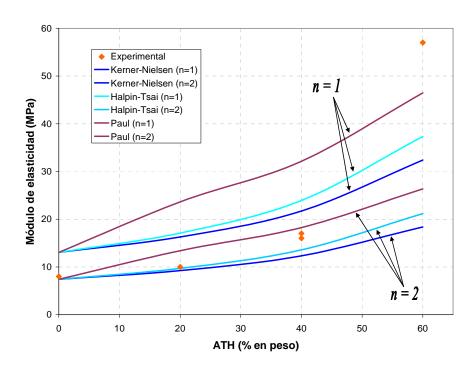


Figura 5.38. Comparación de los valores experimentales obtenidos para el módulo de Young de las muestras con estructura celular en base EVA y las curvas predichas por los modelos Halpin-Tsai, Kerner-Nielsen y Paul dentro de las ecuaciones de Gibson y Ashby.

Esfuerzo de fluencia.

Los valores experimentales para el esfuerzo de fluencia presentan, igual que las muestras en base LDPE, una tendencia diferente a la reportada y prevista por los diferentes modelos, pues como se observa en la figura 5.39, estos valores aumentan casi linealmente con el contenido de carga mineral, mientras que las curvas generadas tanto por los modelos que suponen partículas esféricas, como los que consideran una cierta anisotropía en las mismas, predicen un descenso en el valor del esfuerzo de fluencia a medida que aumenta su contenido en partículas sólidas. Es por eso que el peor resultado, el obtenido para la muestra E40-1s, sin compatibilizante, es el que más se acerca a la previsión de estos modelos.

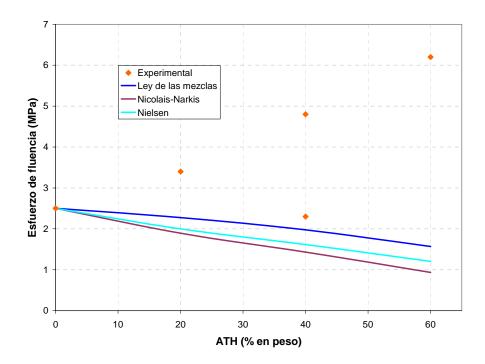


Figura 5.39. Comparación de los valores experimentales obtenidos para el esfuerzo de fluencia de las muestras sólidas en base EVA y las curvas predichas por los modelos de la ley de las mezclas, Nicolais-Narkis y Nielsen.

Para las muestras celulares (figura 5.40), introducidas las ecuaciones del esfuerzo de fluencia propuestas por las ecuaciones de la ley de las mezclas, Nicolais-Narkis y Nielsen dentro de las ecuaciones de Gibson y Ashby para n=1 y n=2, tan sólo aquellas con menor contenido de carga entran dentro de los límites de las dos curvas generadas por cada ecuación, así como la muestra sin compatibilizante. Tanto la muestra E40-1 como E60-1 presentan valores muy por encima de los esperados.

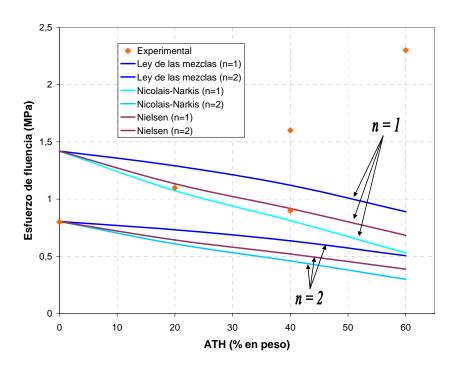


Figura 5.40. Comparación de los valores experimentales obtenidos para el esfuerzo de fluencia de las muestras con estructura celular en base EVA y las curvas predichas por los modelos de la ley de las mezclas, Nicolais-Narkis y Nielsen, dentro de las ecuaciones de Gibson y Ashby.

5.3.2. Comportamiento en compresión a bajas velocidades de deformación.

Con el fin de determinar algunos parámetros como el módulo de elasticidad, el esfuerzo de fluencia y la energía absorbida a un porcentaje determinado de deformación, las muestras en base EVA con distintos contenidos de carga mineral se han sometido también a ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación,

En los materiales sólidos, se determinará cómo se modifican estos parámetros a medida que aumenta el contenido de carga mineral de las muestras, así como el efecto introducido por la acción del agente compatibilizante de carga y matriz polimérica.

En los materiales con estructura celular, se analizarán diversos aspectos:

- Las diferencias introducidas por el aumento en el contenido de carga.
- Las diferencias debidas a la ausencia/presencia de un compatibilizante.
- Las diferencias según tres grados distintos de expansión (1.7, 2 y 2.3).

A continuación se exponen los resultados obtenidos para las muestras bajo estudio.

Resultados para las muestras sólidas.

Los valores obtenidos en los ensayos para las muestras sólidas se reflejan en la tabla 5.13. Las curvas esfuerzo-deformación correspondientes a cada muestra aparecen en la figura 5.41. Como era de esperar, hay un incremento del valor del módulo de Young con el contenido de carga mineral, derivado de la rigidez aportada por las partículas sólidas. Igual que se comprobó en los ensayos de tracción, el esfuerzo de fluencia toma valores mayores a medida que aumenta el porcentaje de ATH, lo que implica una mayor resistencia del material a mayores esfuerzos. Es de señalar que en este caso el valor del esfuerzo de fluencia de la muestra sin compatibilizar toma valores ligeramente superiores a los de la muestra con compatibilizante. Es posible que el carácter polar del EVA, como se ha mencionado con anterioridad, favorezca en este caso una mejor adhesión carga-polímero incluso en ausencia de un agente compatibilizante. La capacidad para absorber energía también crece con el contenido de carga mineral, como se observa en los valores obtenidos a partir de las curvas esfuerzo-deformación tomados al 50% de deformación.

Muestra	Módulo	Esfuerzo de	Energía _{50%}
	(MPa)	fluencia (MPa)	(MPa)
E0-1	14.2 ± 5	2.1 ± 0.1	185.7
E20-1	24.8 ± 2	2.2 ± 0.2	233.2
E40-1	44.5 ± 7	2.7 ± 0.1	338.2
E40-1s	28.2 ± 6	2.8 ± 0.9	259.1
E60-1	66.2 ± 6	$3.7~\pm~0.4$	566.6

Tabla 5.13. Valores obtenidos en los ensayos de compresión para los materiales sólidos en base EVA.

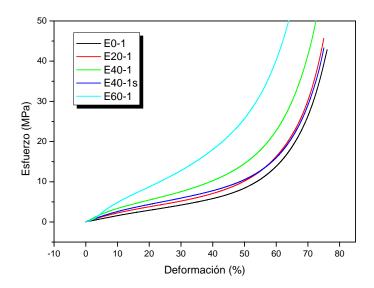


Figura 5.41. Curvas esfuerzo-deformación para las muestras sólidas en base EVA sometidas a ensayos de compresión.

La figura 5.42 representa la evolución de los valores del módulo de elasticidad y el esfuerzo de fluencia con el aumento del contenido de carga mineral.

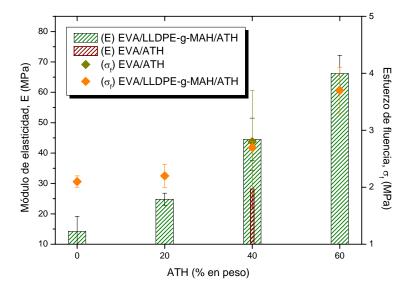


Figura 5.42. Valores del módulo de elasticidad (barras) y esfuerzo de fluencia (puntos) para las muestras sólidas en base EVA.

Resultados para las muestras con estructura celular.

Como se dijo en el apartado correspondiente a las muestras en base LDPE, en las muestras con estructura celular sometidas a ensayos de compresión hay tres mecanismos fundamentales involucrados: la flexión de las paredes de las celdas, el estiramiento de las aristas, y la presión ejercida sobre el gas contenido dentro de las celdas (este último en el caso de estructuras de celda cerrada). Los resultados expuestos en primer lugar corresponden a las muestras espumadas según el proceso de moldeo por compresión mejorado con el menor grado de expansión (1.7), que como se ha visto en el capítulo anterior, presenta la mejor de las estructuras celulares obtenidas, con un alto grado de isotropía y homogeneidad.

Muestra	Módulo	Esfuerzo de	Energía _{50%}
	(MPa)	fluencia	(MPa)
		(MPa)	
E0-1E	4.3 ± 0.5	0.6 ± 0.1	82.2
E20-1E	8.0 ± 0.7	0.6 ± 0.1	52.2
E40-1E	11.2 ± 0.6	0.6 ± 0.2	70.1
E40-1sE	7.8 ± 0.3	0.5 ± 0.1	64.7
E60-1E	20.0 ± 1.2	1.1 ± 0.2	257.0

Tabla 5.14. Valores obtenidos en compresión para los materiales con estructura celular en base EVA.

La tabla 5.14 nos da los valores obtenidos para el módulo de elasticidad, esfuerzo de fluencia y energía absorbida por el material a un 50% de deformación. La figura 5.43 muestra las curvas esfuerzo- deformación resultantes de los ensayos de las muestras con diferentes contenidos de carga mineral, estructura celular y una densidad reducida de $\rho_r \sim 0.57$). Como se puede observar en las curvas comparadas de la figura 5.44, todas las muestras con estructura celular presentan una reducción de estos valores en relación a las mismas magnitudes calculadas para las muestras sólidas.

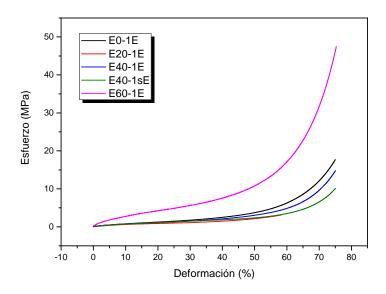
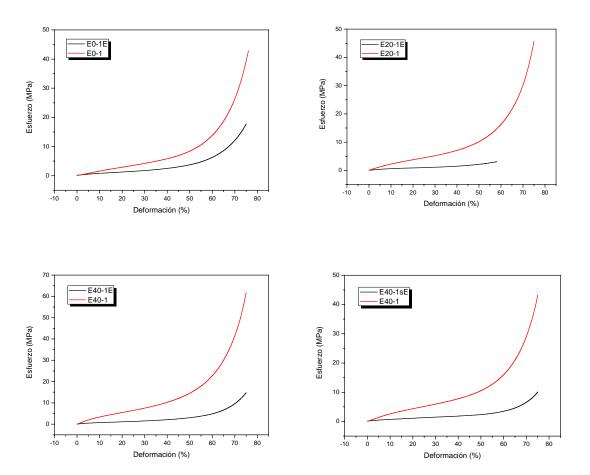


Figura 5.43. Curvas esfuerzo-deformación para las muestras con estructura celular ($\rho_r \sim 0.57$) en base EVA.



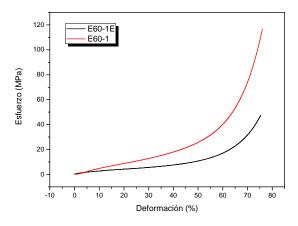


Figura 5.44. Curvas esfuerzo-deformación comparadas entre los materiales sólidos y los materiales con estructura celular en base EVA.

El módulo de elasticidad se ha calculado en la parte lineal de la curva (para deformaciones menores del 2%). Los valores obtenidos aumentan con el incremento en el contenido de carga. La muestra sin compatibilizante, E40-1sE, presenta una reducción del 30% de su valor respecto a la misma muestra compatibilizada, E40-1E. Los valores para el esfuerzo de fluencia permanecen prácticamente constantes hasta el 40% de carga mineral, incrementándose en un 45% para las muestras con 60% en peso de ATH. También la energía absorbida presenta un incremento al pasar del 40% al 60% de carga mineral. Tenemos pues que los materiales E60-1E, obtenidos mediante el sistema de moldeo por compresión mejorado, además de tener un excelente comportamiento al fuego, presentan unas notables propiedades mecánicas. Las figuras 5.45 y 5.46 ilustran los valores del módulo de elasticidad y el esfuerzo de fluencia para las muestras con estructura celular, así como los mismos parámetros relativos (cociente entre los valores obtenidos para las muestras espumadas y los de las muestras sólidas).

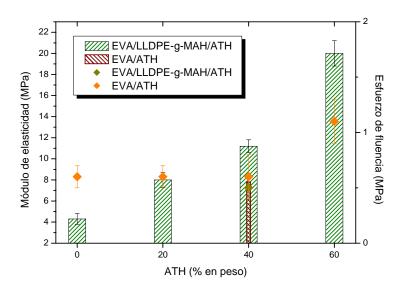


Figura 5.45. Valores del módulo de elasticidad (barras) y esfuerzo de fluencia (puntos) para las muestras con estructura celular en base EVA.

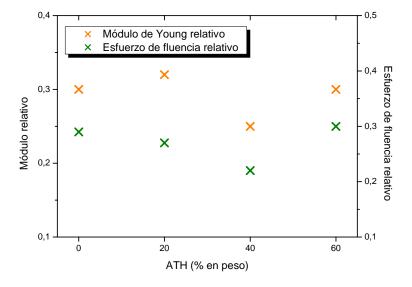


Figura 5.46. Módulo de Young relativo y esfuerzo de fluencia relativo de las muestras en base EVA con diferentes contenidos de carga mineral (ATH).

Diferencias derivadas del grado de expansión.

Igual que se hizo con las muestras en base LDPE, se fabricaron muestras con el 40% de carga mineral y distintos grados de expansión (1 (sólidos), 1.7, 2 y 2.3). Se han ensayado estas

muestras entonces en compresión para la determinación de los parámetros estudiados hasta el momento. Estas muestras fueron fabricadas según el método de moldeo por compresión mejorado. En la figura 5.47 se representan las curvas esfuerzo-deformación de estas muestras.

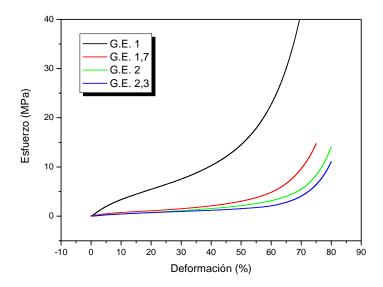


Figura 5.47. Curvas esfuerzo-deformación para los distintos grados de expansión obtenidos para las muestras E40-1.

A medida que la densidad de las muestras se reduce, todos los parámetros (módulo de elasticidad, esfuerzo de fluencia y emergía absorbida) también se reducen. Los resultados son equivalentes a los ya estudiados para las muestras en base LDPE (tabla 5.15 y figura 5.48).

Muestra	Grado	Módulo	Esfuerzo	Energía _{50%}
	espumación	(MPa)	de fluencia	(MPa)
			(MPa)	
E40-1	1	44.5 ± 7	2.7 ± 0.1	338.2
E40-1E	1.7	11.2 ± 0.6	0.6 ± 0.2	70.1
E40-1E	2	10.0 ± 1.3	0.2 ±	49.5
E40-1E	2.3	7.3 ± 0.7	0.2 ±	41.0

Tabla 5.15. Valores obtenidos en compresión para los materiales con estructura celular en base EVA con distintos grados de expansión.

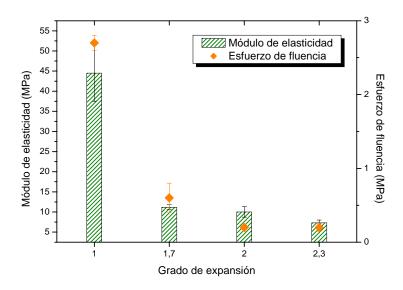


Figura 5.48. Evolución del módulo de elasticidad y esfuerzo de fluencia con el grado de expansión para las muestras en base EVA y 40% en peso de carga mineral (ATH).

5.3.3. Ensayos de dureza Shore A.

A continuación, en la tabla 5.16, se presentan los valores obtenidos para la dureza Shore A en las muestras sólidas y de estructura celular en base EVA. La adición de cargas minerales da como resultado un aumento en la resistencia de la superficie del material a la indentación, que en los materiales sólidos resulta ser un 15% mayor para la muestra con 60% en peso de ATH comparado con la muestra sin carga mineral E0-1. La existencia de una estructura celular en las composiciones da lugar a un descenso en las propiedades de resistencia en superficie de los materiales. Sin embargo, esta reducción en la dureza Shore A es menor a medida que se incrementa el contenido de carga en las muestras, pasando de un 50% en las muestras E0-1 y E0-1E, a tan sólo un 13% en las muestras con 60% en peso de carga. Esta tendencia se observa en la figura 5.49.

Muestra	Dureza Shore A (°)	Muestra	Dureza Shore A (°)
E0-1	82 ± 0	E0-1E	41.4 ± 2.2
E20-1	87 ± 0	E20-1E	53.6 ± 1.8
E40-1	90.8 ± 0.8	E40-1E	69.8 ± 6.3
E40-1s	83.2 ± 0.8	E40-1sE	61.2 ± 3.5
E60-1	97 ± 0	E60-1E	83.8 ± 0.8

Tabla 5.16. Tabla con los grados de dureza Shore A para las muestras en base EVA.

Asimismo, las muestras sin compatibilizante manifiestan una reducción de la dureza en comparación con las mismas muestras compatibilizadas, confirmándose la tendencia general de que la creación de una interfaz carga-polímero mejora notablemente la resistencia del material, incluso en superficie.

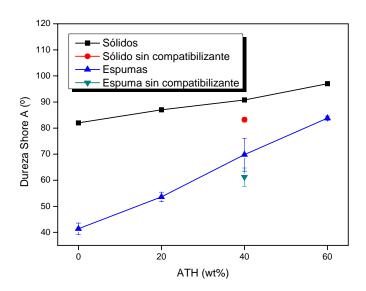


Figura 5.49. Valores de dureza Shore A para las muestras sólidas y celulares en base EVA.

5.4. Análisis térmico dinámico mecánico (DMTA).

Mediante el análisis térmico dinámico mecánico (DMTA) se pretende evaluar el comportamiento viscoelástico del polímero a bajas deformaciones para así determinar los efectos combinados de la adición de cargas minerales y la generación de una estructura celular en los materiales compuestos retardantes de llama bajo estudio^{17,18}.

5.4.1. Ensayos de los materiales en base polietileno de baja densidad (LDPE).

5.4.1.1. Ensayos a temperatura ambiente.

En primer lugar se ha evaluado el efecto, en el comportamiento viscoelástico de estos materiales, de la anisotropía derivada del proceso de fabricación de las muestras. La figura 5.50 presenta los resultados del módulo de almacenamiento para las muestras sólidas medidas en la dirección paralela y perpendicular a su compresión según se ha explicado en el capítulo 3. La diferencia entre ambos valores es en torno al 10%, siendo los valores más altos en la dirección

paralela para las muestras de 0, 20 y 40% en peso de ATH. En las muestras con 60% de carga esta tendencia se invierte. Los valores obtenidos en esta medida se presentan en la tabla 5.17. El factor que puede influir en esta diferencia es principalmente la orientación de las cargas minerales en la matriz polimérica, sin embargo, estas diferencias son cercanas al error experimental, por lo que no se pueden considerar como definitorias. Sí es de señalar que la evolución del módulo de almacenamiento sufre un aumento de la pendiente cuando pasamos de las muestras de 40% de carga a las de 60%, resultado similar al observado en los ensayos de tracción y compresión.

Muestra	E'paralelo (MPa)	E'perpendicular	tan δ paralelo	tan ō
		(MPa)		perpendicular
PE0-1	304.2 ± 54.4	261.7 ± 11.5	0.168 ± 0.026	0.148 ± 0.004
PE20-1	409.2 ± 27.7	382.4 ± 67.1	0.163 ± 0.004	0.154 ± 0.004
PE40-1	634.8 ± 122.9	516.7 ± 14.5	0.138 ± 0.004	0.145 ± 0.010
PE60-1	1149 ± 97.6	1239 ± 107.1	0.100 ± 0.003	0.104 ± 0.005
PEO-1E	145.6 ± 7.7	115.3 ± 15.2	0.157 ± 0.010	0.169 ± 0.007
PE20-1E	157.5 ± 29.9	138.8 ± 22.2	0.156 ± 0.014	0.166 ± 0.014
PE40-1E	364.4 ± 12.7	296.3 ± 17.8	0.139 ± 0.007	0.143 ± 0.002
PE60-1E	278.7 ± 31.7	279.3 ± 17.8	0.152 ± 0.005	0.163 ± 0.006

Tabla 5.17. Valores para el módulo de almacenamiento y la tangente de pérdidas medidos en las direcciones paralela y perpendicular a la dirección de espumación para los sólidos y espumas.

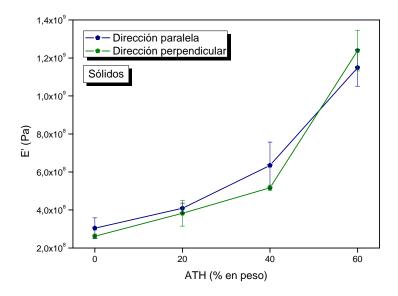


Figura 5.50. Comparativa de los valores del módulo de almacenamiento para las muestras sólidas medidas en las direcciones paralela y perpendicular a la dirección de compresión.

En la figura 5.51 se representan los valores obtenidos para el módulo de almacenamiento en ambas direcciones para las muestras con estructura celular. En este caso la anisotropía de la estructura celular tiene un efecto sobre la diferencia de E'. Al igual que en los sólidos, la medida en la dirección paralela a la dirección de espumación es mayor que en la perpendicular. La diferencia de este valor, que disminuye ligeramente para las muestras con 20% de carga mineral, es en torno al 20%, coincidiendo prácticamente en las muestras con un 60% de carga.

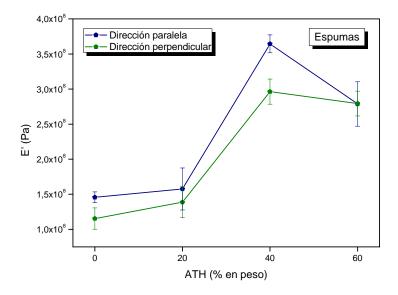


Figura 5.51. Comparativa de los valores del módulo de almacenamiento para las muestras con estructura celular medidas en las direcciones paralela y perpendicular a la dirección de espumación.

Vemos a continuación los valores comparados para el módulo de almacenamiento de las muestras sólidas y espumadas. La reducción de este valor, que es en torno al 50% en las muestras con estructura de celda cerrada, se incrementa hasta el 75% en las muestras con celda abierta, debido por un lado a una posible menor rigidez de este tipo de estructuras y por otro, como vemos en los resultados de la tangente de pérdidas, a una mayor contribución de la componente viscosa en estos materiales. Estas diferencias se presentan en las figuras 5.52 y 5.53.

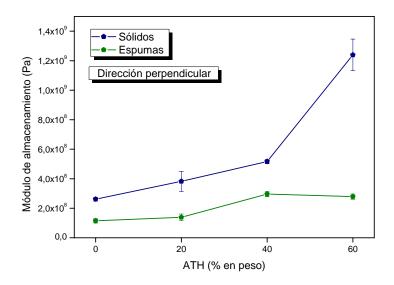


Figura 5.52. Valores del módulo de almacenamiento para las muestras sólidas y espumadas en base LDPE, medidas en la dirección perpendicular a la dirección de espumación.

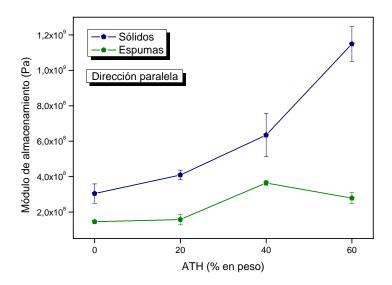


Figura 5.53. Valores del módulo de almacenamiento para las muestras sólidas y espumadas en base LDPE, medidas en la dirección paralela a la dirección de espumación.

Los valores obtenidos para la tangente de pérdidas de las muestras se presentan en la tabla 5.17. La tendencia en ambas direcciones de medida es la disminución de la tangente de pérdidas con el aumento del contenido de carga tanto para las muestras sólidas como para las espumas. Este comportamiento está de acuerdo con la reducción en la cantidad de polímero presente en los materiales. Sin embargo, en ambas direcciones se observa un comportamiento divergente en las muestras espumadas con 60% de carga mineral, lo que podría deberse al cambio del tipo de estructura de celda cerrada a celda abierta. Este tipo de comportamiento ya

ha sido observado en espumas de poliolefina de baja densidad ensayadas a compresión¹⁹ y se debe a que las estructuras abiertas, además de las disipaciones viscoelásticas debidas a la matriz polimérica, tienen un mecanismo adicional de disipación de energía asociado al movimiento del gas por acción de la vibración mecánica (figuras 5.54 y 5.55).

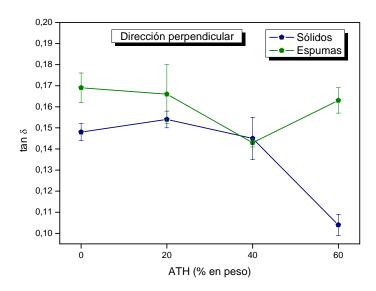


Figura 5.54. Valores de la tangente de pérdidas para las muestras sólidas y espumadas en base LDPE, medidas en la dirección perpendicular a la dirección de espumación.

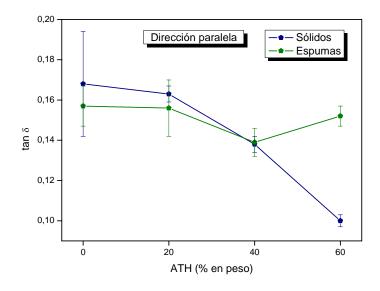


Figura 5.55. Valores de la tangente de pérdidas para las muestras sólidas y espumadas en base LDPE, medidas en la dirección paralela a la dirección de espumación.

5.4.1.2. Ensayos en temperatura.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para las medidas en temperatura de las muestras, sometidas a un calentamiento de -30°C a 90°C. En primer lugar, la figura 5.56 muestra las curvas para el módulo de almacenamiento de las muestras sólidas. Todas las muestras presentan una disminución en el valor del módulo con la temperatura, debido a que las moléculas de polímero ganan movilidad. Asimismo se puede observar que el contenido de carga mineral incrementa el valor del módulo, haciéndose esta diferencia, sin embargo, menor a medida que aumenta la temperatura, convergiendo al mismo valor a partir de los 80°C. La única muestra que no converge a esta temperatura es PE60-1 hasta la máxima temperatura medida (90°C), debido al mismo tiempo al alto contenido de carga mineral y a que el polímero aún no está completamente en estado fundido.

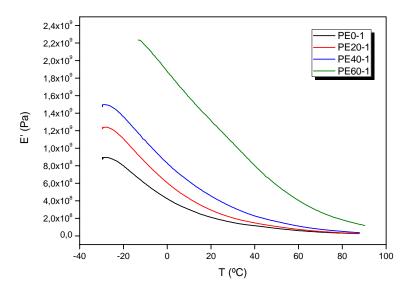


Figura 5.56. Curvas del módulo de almacenamiento frente a la temperatura para las muestras sólidas en base LDPE, medidas en la dirección paralela a la dirección de compresión.

Las curvas del módulo de almacenamiento frente a la temperatura para las muestras con estructura celular se presentan en la figura 5.57. Del mismo modo que en las muestras sólidas, el módulo disminuye con el aumento de la temperatura. Es notable el hecho de que los valores del módulo para las muestras PE60-1E están siempre por debajo de la curva correspondiente a las muestras PE40-1E, hecho que se explica del mismo modo que el resultado ya mencionado a temperatura ambiente, relacionado con el cambio en el tipo de estructura celular. Además, vemos cómo todas las curvas convergen a un mismo valor para la temperatura máxima de medida (90°C).

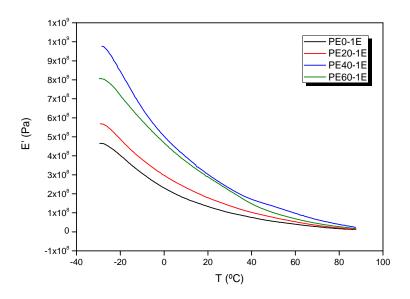


Figura 5.57. Curvas del módulo de almacenamiento frente a la temperatura para las muestras con estructura celular en base LDPE, medidas en la dirección paralela a la dirección de espumación.

La figura 5.58 presenta las curvas de la evolución del módulo de almacenamiento con la temperatura para todas las muestras en base LDPE. Es posible aquí observar que las curvas de las muestras con estructura celular PE40-1E y PE60-1E toman valores del módulo de almacenamiento superiores a la muestra sólida PE0-1 sin hidróxido de aluminio (ATH) prácticamente en todo el rango de temperaturas. Este dato es interesante de cara a sustituir el polímero puro sólido en ciertas aplicaciones en las que se requiere un buen comportamiento al fuego y el comportamiento mecánico descrito por la curva correspondiente.

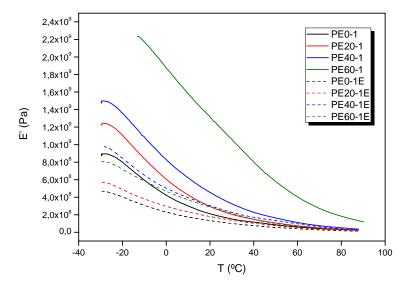


Figura 5.58. Curvas del módulo de almacenamiento frente a la temperatura para las muestras sólidas y espumadas en base LDPE, medidas en la dirección paralela a la dirección de espumación.

En la figura 5.59 se representan las curvas obtenidas para la tangente de pérdidas de las muestras sólidas.

En las muestras sólidas, la tangente de pérdidas presenta el típico comportamiento del polietileno de baja densidad (LDPE) sin espumar 20,21 . A bajas temperaturas la relajación β puede ser detectada como un hombro en la curva $\tan\delta$. Esta relajación en las muestras sólidas es el resultado del movimiento de las cadenas localizadas en la región interfacial cristalinamorfa. El aumento en el contenido de carga mineral se traduce en una disminución en los valores de la tangente de pérdidas. En esta se observa además que la intensidad del pico de la relajación β se reduce a medida que aumenta el contenido de ATH, siendo prácticamente imperceptible para las muestras PE60-1.

La presencia de un compatibilizante, que modifica la naturaleza de la unión carga polímero e impide el movimiento molecular, puede ser uno de los factores que hace que la intensidad de los picos sea más ancha en el caso de la relajación a.

El efecto que la adición de cargas puede tener sobre la cristalinidad del polímero es mínima en el caso del polietileno de baja densidad, como se observó en el capítulo 3 en los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

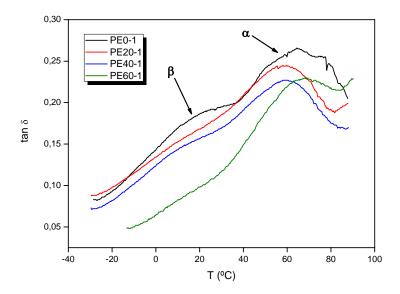


Figura 5.59. Curvas de la tangente de pérdidas frente a la temperatura para las muestras sólidas en base LDPE, medidas en la dirección paralela a la dirección de espumación.

En cuanto al comportamiento de las espumas, en las curvas de la tangente de pérdidas, las muestras de celda abierta se sitúan en valores por encima de las muestras PE40-1E de celda cerrada. Para las espumas de celda cerrada se observa la tendencia general de que el aumento de la densidad supone una disminución en los valores de la tangente de pérdidas (figura 5.60).

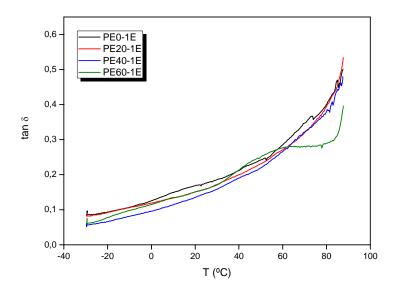


Figura 5.60. Curvas de la tangente de pérdidas frente a la temperatura para las muestras con estructura celular en base LDPE, medidas en la dirección paralela a la dirección de espumación.

Por último, en la figura 5.61 se han dibujado las curvas comparadas de la tangente de pérdidas para las muestras sólidas y las espumadas. El rango de valores de sólidos y espumas cargadas y sin cargar es similar para todos los materiales estudiados.

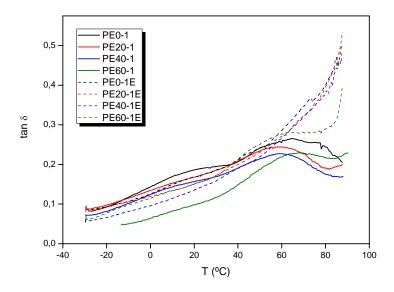


Figura 5.61. Curvas de la tangente de pérdidas frente a la temperatura para las muestras sólidas y espumadas en base LDPE, medidas en la dirección paralela a la dirección de espumación.

5.4.2. Ensayos de los materiales en base copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA).

A continuación se exponen los resultados obtenidos en las muestras en base EVA a temperatura ambiente para el módulo de almacenamiento y tangente de pérdidas, tanto para las muestras sólidas como para las muestras con estructura celular. Los valores numéricos de estos ensayos se presentan en la tabla 5.18.

Muestra	E'paralelo (MPa)	E'perpendicular	tan δ paralelo	tan ō
		(MPa)		perpendicular
E0-1	9.833 ± 0.740	8.902 ± 0.727	0.146 ± 0.031	0.164 ± 0.036
E20-1	11.74 ± 0.853	8.091 ± 1.578	0.157 ± 0.011	0.135 ± 0.032
E40-1	25.31 ± 3.465	21.27 ± 0.569	0.130 ± 0.025	0.112 ± 0.016
E60-1	87.02 ± 8.683	61.84 ± 20.28	0.129 ± 0.017	0.134 ± 0.018
E0-1E	1.374 ± 0.329	1.504 ± 0.216	0.313 ± 0.018	0.305 ± 0.163
E20-1E	2.256 ± 0.453	1.855 ± 0.429	0.376 ± 0.022	0.299 ± 0.108
E40-1E	4.164 ± 0.617	3.883 ± 0.194	0.298 ± 0.006	0.206 ± 0.056
E60-1E	35.78 ± 0.064	41.51 ± 8.245	0.207 ± 0.041	0.198 ± 0.006

Tabla 5.18. Valores para el módulo de almacenamiento y la tangente de pérdidas medidos en las direcciones paralela y perpendicular a la dirección de espumación para los sólidos y espumas.

La figura 5.62 muestra los resultados para el módulo de almacenamiento medido en la dirección paralela y perpendicular de las muestras. Los valores medidos en la dirección paralela (dirección en la que se aplica la presión en la fabricación de las muestras o dirección de compresión) es superior a los valores en dirección perpendicular. Sin embargo, del mismo modo que ocurría en las muestras en base LDPE, estas diferencias están dentro del error experimental. Esta diferencia no es tan notable en las muestras espumadas, como se observa en la figura 5.63, donde los valores del módulo son prácticamente coincidentes salvo para las muestras con 60% de carga, donde la diferencia es ligeramente mayor.

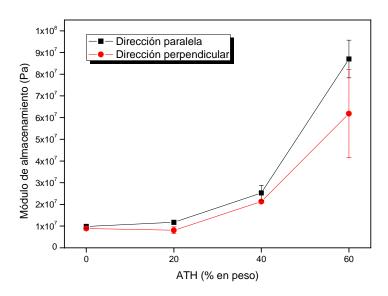


Figura 5.62. Valores del módulo de almacenamiento para las muestras sólidas en base EVA, medidas en las direcciones perpendicular y paralela a la dirección de compresión.

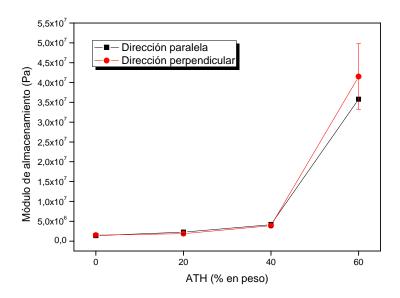


Figura 5.63. Valores del módulo de almacenamiento para las espumas en base EVA, medidas en las direcciones perpendicular y paralela a la dirección de espumación.

Las figuras 5.64-5.67 muestran el módulo de almacenamiento y la tangente de pérdidas comparadas para las muestras sólidas y las espumas en la dirección perpendicular a la dirección de espumación. Como es de esperar el valor de módulo se incrementa al incrementarse el ATH, debido a la rigidez aportada por las partículas minerales. La diferencia debida a la reducción de la densidad mediante la espumación en estas muestras aumenta al crecer el contenido de carga.

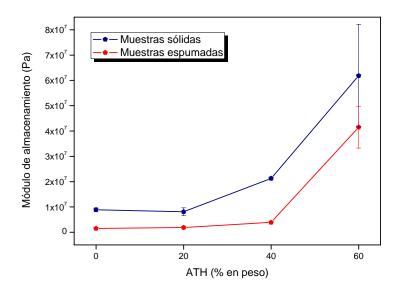


Figura 5.64. Valores del módulo de almacenamiento para las muestras sólidas y espumadas en base EVA, medidas en la dirección perpendicular a la dirección de espumación.

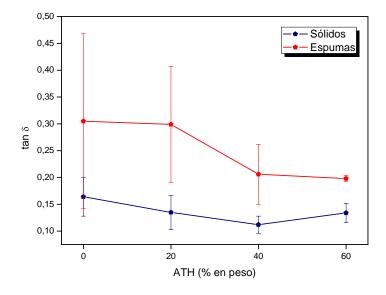


Figura 5.65. Valores de la tangente de pérdidas para las muestras sólidas y espumadas en base EVA, medidas en la dirección perpendicular a la dirección de espumación.

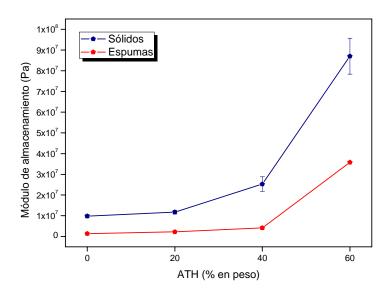


Figura 5.66. Valores del módulo de almacenamiento para las muestras sólidas y espumadas en base EVA, medidas en la dirección paralela a la dirección de espumación.

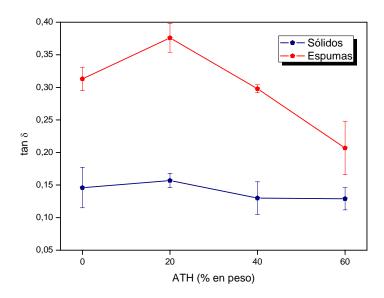


Figura 5.67. Valores de la tangente de pérdidas para las muestras sólidas y espumadas en base EVA, medidas en la dirección paralela a la dirección de espumación.

Los valores de la tangente de pérdidas son siempre superiores en las espumas que en los sólidos, resultado prácticamente igual al encontrado en los materiales en base LDPE, debido de nuevo a mecanismos adicionales de disipación de energía. El que los valores no aumenten para las muestras con altos contenidos de hidróxido de aluminio podría deberse a que estos materiales tengan menor porcentaje de celdas abiertas.

¹ Mechanics of materials, Hibbeler R.C., Prentice-Hall, Inc 1998.

² Deformation and fracture mechanisms in filled polymers, Kausch H.H., Macromolecular Symposia 169 (2001) 79-87.

Filled polymers: Mechanical Properties and processability, Enikolopyan N.S., Fridman M.L., Stalnova O., Popov V.L., Filled Polymers I, Advances in polymer Science 96, Springer-Verlag Moscow 1990.

⁴ Cellular Solids. Structure ans properties, Gibson L.J., Ashby M.F., Cambridge University Press, 1997.

⁵ Polypropylene filled with flame retardant fillers: Mechanical and fracture properties, Velasco J.I., Morhain C., Arencón D., Maspoch M.A., Macromolocular Symposia 169 (2001) 165-170.

⁶ Velasco JI, Morhain C, Martínez AB, Rodríguez-Pérez MA, Saja JA, The effect of filler type, morphology and coating on the anisotropy and microstructure heterogeneity of injection-moulded discs of polypropylene filled with aluminium and magnesium hydroxides. Part 2. Thermal and dynamic mechanical properties, Polymer 43 (2002) 6813.

⁷ Bartczak Z., Argon AS, Cohen RE, Wienberg M. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles, Polymer 40 (1999) 2347.

⁸ Pukánszky B. New Polymeric Materials 3 (1992) 205.

⁹ Vollenberg PHT, Heikens D. Polymer 30 (1989) 1656.

¹⁰ Tensile Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites, Osman MA, Rupp JEP, Suter UW, Polymer 46 (2005) 1653.

Haibach K, Menner A, Powell R, Bismark A, Tailoring mechanical properties of highly porous polymer foams: Silica particle reinforced polymer foams via emulsion templating, Polymer 47 (2006)

¹² Bledzki AK, Faruk O, Injection moulded microcellular wood fibre-polypropylene composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 37 (2006) 1358.

Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer, Camino G, Maffezzoli A, Braglia M, De Lazzaro, Zammarano M, Polymer Degradation and Stability 74 (2001) 457.

¹⁴ Aspects of the thermal oxidation of ethylene vinyl acetate copolymer, Allen NS, Edge M, Rodriguez M, Liauw M, Fontan E, Polymer Degradation and Stability 68 (2000) 363.

¹⁵ Deformation and Fracture Mechanisms in filled Polymers, Kausch HH, Fillers and filled polymers, Macromolecular Symposia, Wiley-VCH, 2001.

¹⁶ Investigation of interfacial modification for flame retardant ethylene vinyl acetate copolymer/alumina trihydrate nanocomposites, Zhang X, Guo F, Chen J, Wang G, Liu H, Polymer Degradation and Stability

¹⁷ Materiales. Estructura, propiedades y aplicaciones. Rodríguez Pérez M.A., de Saja Sáez J.A., Rodríguez Méndez M.L. Paraninfo 2005 Valladolid.

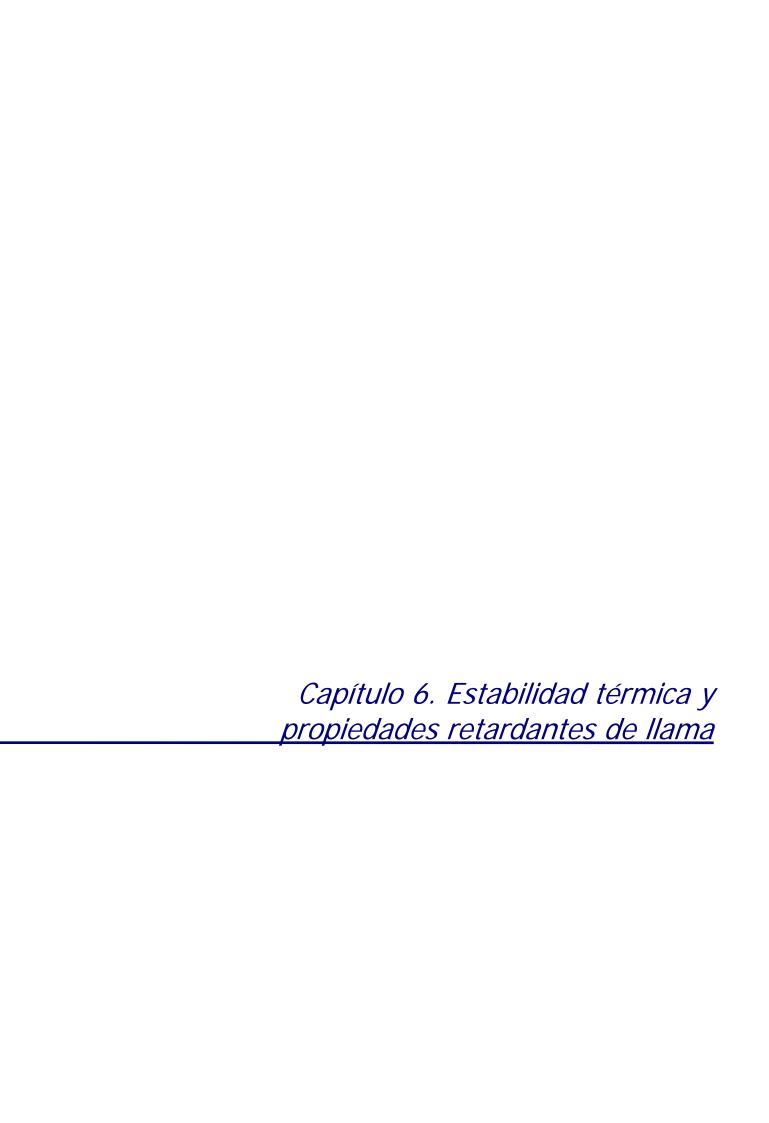
¹⁸ Sound and vibration camping with polymers: Basic viscoelastic definitions and concepts, L. H. Sperling, p.5, del libro Sound and vibration camping with polymers, R. D. Corsaro, L. H. Sperling Ed., ACS Symposium series, Washington DC, 1990.

¹⁹ Rodríguez-Pérez MA, Alvarez-Lainez M, de Saja JA, Microstructure and physical properties of opencell polyolefin foams, Journal of Applied Polymer Science 114 (2009) 1176.

20 Dynamic Mechanical Análisis for plastics engineering, Michael P. Sepe, Plastics Design Library, 1998,

NY.

²¹ Dynamic mechanical análisis applied to the characterization of closed cell polyolefin foams, Rodríguez-Pérez M.A., de Saja J.A., Polymer testing 19 (2000) 831.



Índice

- 6.1. Introducción.
- 6.2. Ensayos de estabilidad térmica (TGA/DTG/SDTA).
- 6.3. Ensayos de cono calorimétrico.
- 6.3.1. Resultados de los ensayos de cono calorimétrico para las muestras en base LDPE.
- 6.4. Determinación del índice de oxígeno (LOI).

6.1. Introducción.

El fuego en un incendio puede desarrollarse de formas diferentes, dependiendo de diversos factores como son el tipo de recinto en el que tiene lugar y su tamaño, las condiciones de ventilación, o la circulación del calor y el humo, los materiales que forman parte del recinto, etc. Se denomina escenario de fuego a una descripción detallada de las condiciones en las que tiene lugar cada una de las fases de un fuego, desde la ignición hasta la combustión completa de la carga de fuego dentro de un recinto. De este modo, la diversidad de escenarios hace que un solo ensayo no pueda abarcar la completa variedad de respuestas de un determinado material en un incendio.

Así, en los últimos años la mayoría de los ensayos de comportamiento al fuego están enfocados a objetivos específicos de protección, reflejados en las diversas normativas desarrolladas en cada uno de los sectores afectados. Estos objetivos incluyen, entre otros, la prevención de llamas sostenidas, la limitación de la contribución a la propagación del fuego o la actuación como barrera.

En este capítulo se valorarán las propiedades de comportamiento al fuego de los materiales bajo estudio mediante diversas técnicas como: análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) (este tipo de ensayo es realizado simultáneamente en el módulo TGA/SDTA del equipo utilizado y descrito en el capítulo 3), ensayos de cono calorimétrico y determinación del índice de oxígeno (LOI). De ninguna de estas técnicas, que son las más habituales en el estudio de materiales con retardantes de llama en el ámbito académico, se obtiene una descripción definitiva de la inflamabilidad de estos materiales, si bien a partir de las mismas se pueden estimar una serie de parámetros de gran interés a la hora de valorar los riesgos en un determinado escenario de fuego.

Se analizarán las principales diferencias encontradas cuando aumentamos la cantidad de retardante de llama en los materiales de base polimérica LDPE y EVA, así como las derivadas del cambio de un sólido no poroso a un material celular, y en este último caso, la influencia del paso de una estructura de celda cerrada a una de celda abierta.

6.2. Ensayos de estabilidad térmica (TGA/DTG/SDTA).

La técnica de análisis termogravimétrico (TGA) se utiliza para valorar la estabilidad térmica y para proporcionar los datos necesarios para determinar los procesos por lo que un material se transforma o se degrada. Por su parte, la derivada de la curva de pérdida de masa (DTG) permite determinar con más exactitud la temperatura a la que esta degradación tiene lugar. Estas técnicas se han utilizado para relacionar los comportamientos de degradación térmica con la acción retardante de llama en variedad de materiales compuestos de matriz polimérica¹. Además, como se ha explicado previamente en el capítulo 3, a la señal de pérdida de masa se añade una señal de análisis térmico diferencial simultánea (SDTA), que proporciona información de aquellos procesos que tienen lugar sin pérdida de masa (tales como la fusión del polímero), además de poder establecer cuáles de estos procesos son endotérmicos o exotérmicos, así como comparar la intensidad de los mismos.

Así, se han llevado a cabo ensayos de análisis termogravimétrico en atmósfera de aire para discutir la estabilidad térmica de las muestras con estructura celular a medida que el contenido de carga mineral (ATH) se incrementa, evaluando así su acción retardante de llama. También se han evaluado las diferencias en el perfil de descomposición de las muestras sólidas frente a las muestras con estructura celular. A continuación se presentan los resultados obtenidos tanto para las muestras en base polietileno de baja densidad (LDPE) como aquellas en base el copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA).

6.2.1. Estabilidad térmica de las muestras en base polietileno de baja densidad (LDPE).

Las figuras 6.1 y 6.2 muestran las curvas TGA y DTG para las muestras con estructura celular en base LDPE.

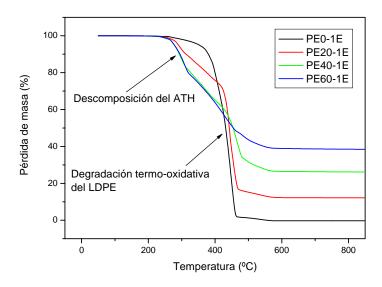


Figura 6.1. Curvas TGA para las muestras con estructura celular en base LDPE.

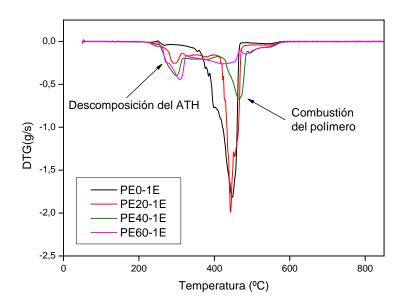


Figura 6.2. Derivada de la pérdida de masa (DTG) para las muestras con estructura celular en base LDPE.

El hidróxido de aluminio (ATH) descompone endotérmicamente en un solo paso entre 190-350°C, con una pérdida de masa del 35%. Esta descomposición se presenta en las curvas con carga mineral, frente a las curvas TGA/DTG de la muestra PE0-1E, donde la pérdida de masa se retrasa hasta la descomposición del LDPE. Por su parte, el polietileno de baja densidad descompone, en atmósfera de aire, en un solo paso que tiene lugar entre 390-480°C, debido a la degradación de las cadenas de hidrocarburos.

En las curvas DTG que aparecen en la figura 6.2 se observa un primer pico que tiene lugar sólo en las muestras con carga mineral y que se sitúa alrededor de los 300°C. Como ya se ha dicho, este pico corresponde al cambio de masa originado por la descomposición del ATH. Se observa que las muestras con carga mineral incrementan su estabilidad térmica retrasando la degradación de las cadenas de polietileno. Este retraso se traduce en una variación de la temperatura del pico de degradación del LDPE en la curva DTG desde los 448°C en la muestra PE0-1E hasta los 469°C en la muestra PE40-1E, mostrando finalmente la muestra con 60% en peso de carga mineral una pendiente constante con un pequeño pico a 486°C. Esto implica que en las muestras con estructura celular se obtiene un incremento de unos 40°C en la estabilidad térmica de los materiales cuando llegamos a un 60% de ATH en su composición.

Como se ha señalado, las curvas SDTA van a proporcionar información sobre aquellos procesos que tienen lugar sin pérdida de masa, no apreciados en las curvas TGA/DTG, además de distinguir los procesos endotérmicos y exotérmicos. Las curvas SDTA de las muestras con estructura celular en base LDPE aparecen en la figura 6.3. En primer lugar se aprecia una transformación endotérmica correspondiente a la fusión del polímero que ocurre alrededor de los 110°C para todas las muestras. El segundo pico, señalado en la figura, corresponde a la descomposición endotérmica del hidróxido de aluminio (ATH), y sólo tiene lugar para las muestras con carga mineral, y no para PE0-1E. Este segundo pico tiene lugar alrededor de los 300°C. Por último, aparece la degradación exotérmica del polietileno de baja densidad. Se puede observar cómo el pico correspondiente a esta reacción disminuye su valor a medida que aumenta el contenido de ATH de las muestras, indicando así que hay una reducción en la exotermicidad de la degradación polimérica debida a la acción del ATH, que además de absorber calor en esta reacción, al transformarse en alúmina, genera una residuo carbonizado que aísla la muestra del aumento de la temperatura. La figura 6.4 presenta esta reducción en el pico de las curvas SDTA.

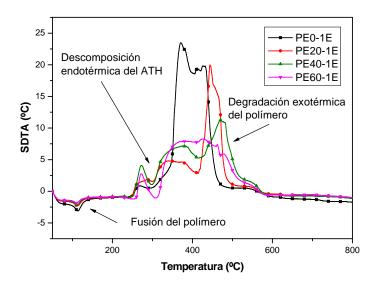


Figura 6.3. Curvas SDTA para las muestras con estructura celular en base LDPE.

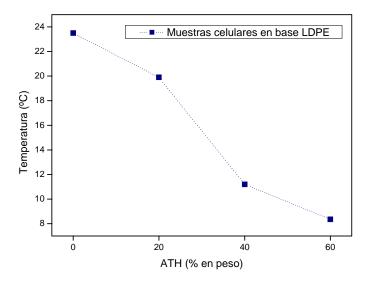


Figura 6.4. Valores del pico de degradación del LDPE en las curvas SDTA para distintos contenidos de carga mineral (ATH).

Con el fin de analizar la contribución de la estructura celular al comportamiento de combustión de las muestras, se han comparado los perfiles de descomposición de las muestras sólidas (sin agente espumante) y espumadas con un alto contenido de carga mineral (muestras con 40% y 60% en peso de ATH). Las figuras 6.5 y 6.6 ilustran las curvas TGA y DTG de estas muestras.

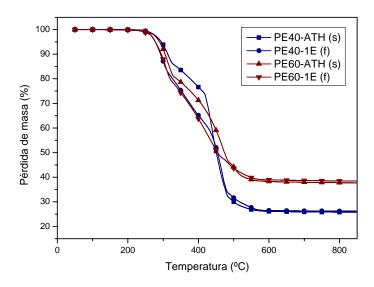


Figura 6.5. Curvas TGA para las muestras sólidas sin agente espumante (s) y con estructura celular (f) del 40% y 60% de carga mineral.

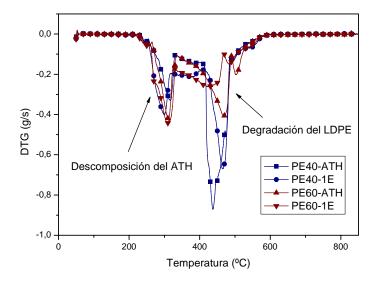


Figura 6.6. Curvas DTG para las muestras sólidas (sin agente espumante) y con estructura celular del 40% y 60% de carga mineral.

En las muestras con 40% en peso de ATH, la muestra sólida (PE40-ATH) presenta un solo pico en la degradación del polietileno, en la curva DTG, a 437°C. Sin embargo, la correspondiente muestra con estructura celular presenta dos picos en DTG para la degradación del polímero, a 369°C y 465°C. Teniendo en cuenta que el polímero a estas temperaturas está en estado fundido, esta descomposición prematura puede deberse al aire atrapado en el interior de la estructura formada por el polímero fundido y el residuo sólido carbonizado (alúmina). Asimismo, las curvas comparadas de las muestras con 60% en peso de carga mineral, PE60-ATH y PE60-1E, manifiestan dos picos en la degradación del polímero. La muestra sólida

presenta estos picos a 470°C y 503°C, mientras que en la muestra con estructura celular aparecen a 440°C y 485°C. Se pueden establecer pues, mediante el análisis termogravimétrico de las muestras, diferencias en los perfiles termo-oxidativos de las muestras sólidas en relación con las mismas muestras con estructura celular. En la figura 6.7 se representan las curvas SDTA para estas muestras.

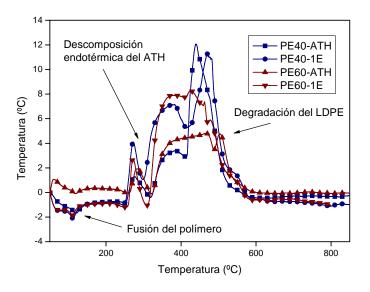


Figura 6.7. Curvas SDTA para las muestras en base LDPE sólidas (sin agente espumante) y con estructura celular del 40% y 60% de carga mineral.

En estas curvas apreciamos en primer lugar la fusión del polímero, alrededor de los 110°C; en segundo lugar aparece la reacción endotérmica de descomposición del ATH, seguida de la combustión del polímero. En las muestras con un 40% de carga mineral, tras la descomposición del ATH, ambas muestras presentan una degradación exotérmica en dos etapas, siendo la muestra espumada la que manifiesta una reacción más exotérmica y ligeramente adelantada respecto a la muestra sólida. En la segunda etapa, sin embargo, la muestra espumada presenta un pico de menor intensidad y levemente desplazado a la derecha (a temperaturas mayores). Este resultado puede deberse a que el gas contenido en las celdas cerradas de las muestras con estructura celular favorece una degradación termo-oxidativa más rápida y exotérmica, debido a la difusión de los volátiles procedentes de la degradación del polímero. Por su parte, las muestras con 60% en peso de ATH presentan asimismo una degradación exotérmica tras la descomposición de la carga mineral, donde la muestra con estructura celular (de celda abierta) resulta ser más exotérmica, sucediendo el pico de la curva alrededor de 40°C antes que en la muestra sólida. La fácil difusión del aire a través de la estructura de celda abierta de esta muestra puede ser la causa de este resultado de degradación rápida y muy exotérmica. En cualquier caso, la efectividad de un mayor contenido en carga mineral queda patente en el hecho de que las muestras con 60% en peso de ATH presentan una degradación mucho menos exotérmica que las muestras con 40% de ATH. Este hecho tiene semejanzas con las curvas de liberación de calor (HRR) que se verán más adelante en los resultados de los ensayos de cono calorimétrico.

6.2.2. Estabilidad térmica de las muestras en base el copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA).

Pasamos a continuación a los resultados obtenidos para las técnicas TGA/DTG/SDTA en las muestras sólidas y espumadas en base EVA. Las figuras 6.8 y 6.9 muestran las curvas TGA/DTG obtenidas para las muestras con estructura celular.

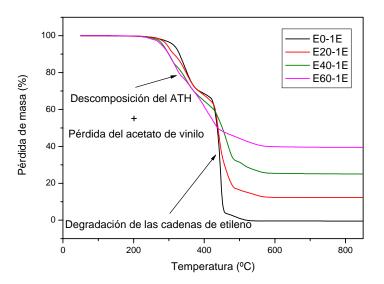


Figura 6.8. Curvas TGA para las muestras con estructura celular en base EVA.

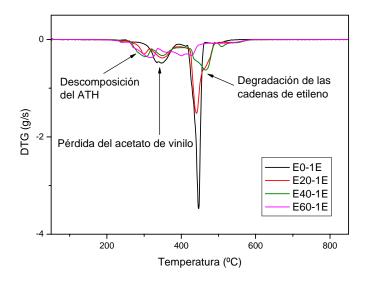


Figura 6.9. Curvas DTG para las muestras con estructura celular en base EVA.

De nuevo, el hidróxido de aluminio descompone endotérmicamente en una sola etapa entre los 190-350°C con una pérdida de masa del 35%. Por otro lado, la degradación termo-oxidativa del EVA tiene lugar en dos pasos diferentes. El primero de ellos corresponde a la descomposición del acetato de vinilo, resultando de ésta ácido acético como producto de la reacción (que es un gas no combustible), mientras que el segundo paso consiste en la combustión de las cadenas de etileno².

Las curvas TGA muestran cómo la descomposición de la muestra sin carga mineral, E0-1E, tiene lugar en los dos pasos ya descritos de la descomposición del EVA, comenzando esta degradación alrededor de los 300°C. Las muestras con carga mineral presentan una primera caída alrededor de los 200°C debido a la descomposición del ATH. En las curvas DTG correspondientes a la primera derivada de las curvas de pérdida de masa observamos un primer pico correspondiente a la descomposición del ATH, presente sólo en las muestras cargadas, un segundo pico debido a la liberación del ácido acético del polímero, y un último pico correspondiente a la degradación de las cadenas de etileno. El desplazamiento a temperaturas mayores del último pico en DTG prueba el incremento en la estabilidad térmica causado por el efecto retardante de llama del ATH.

Con el fin de detectar el carácter exotérmico o endotérmico de las reacciones se han recogido las curvas SDTA de las muestras en base EVA con estructura celular (figura 6.10).

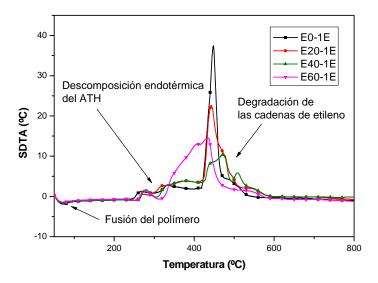


Figura 6.10. Curvas SDTA para las muestras con estructura celular en base EVA.

Un primer pico nos indica la fusión del EVA, alrededor de los 70°C. A la descomposición endotérmica del ATH sigue una reacción exotérmica debida a la degradación del polímero. La exotermicidad de esta reacción se ve reducida por la acción de la carga retardante de llama, que reduce la intensidad del pico de la curva como se indica en la figura 6.11. Se comprueba que la muestra E60-1E sufre una reacción más exotérmica que la muestra con menos contenido de carga mineral E40-1E. Este hecho puede deberse a la estructura de celda abierta de esta muestra, que permite una fácil difusión de la atmósfera oxidativa a través de los canales de las celdas, precipitando la combustión del material.

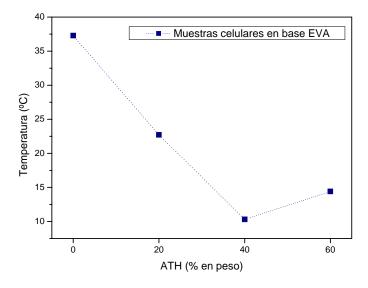


Figura 6.11. Valores del pico de degradación del EVA en las curvas SDTA para distintos contenidos de carga mineral (ATH).

Con el fin de determinar, en las muestras en base EVA, las diferencias en la descomposición entre las muestras sólidas y las espumas, se presentan en las figuras 6.12 y 6.13 las curvas TGA y DTG para las muestras con altos contenidos de carga mineral (E40-ATH, E40-1E, E60-ATH y E60-1E).

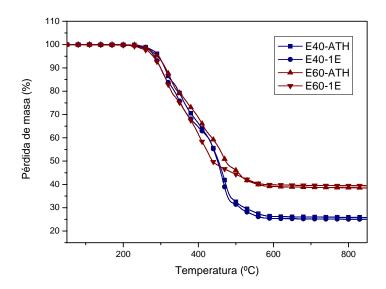


Figura 6.12. Curvas TGA para las muestras en base EVA sólidas (sin agente espumante) y con estructura celular del 40% y 60% de carga mineral.

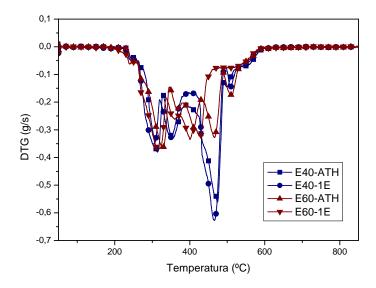


Figura 6.13. Curvas DTG para las muestras en base EVA sólidas (sin agente espumante) y con estructura celular del 40% y 60% de carga mineral.

No se observan cambios notables salvo por una descomposición ligeramente prematura de las muestras con estructura celular en el momento de la descomposición de las cadenas de etileno,

posiblemente debido a la existencia de gas atrapado en las celdas del material celular, que aceleran la degradación termo-oxidativa. Este adelanto es sustancialmente mayor en las muestras con 60% de carga mineral, que se caracterizan por una estructura de celda abierta en la que las reacciones termo-oxidativas se precipitan debido al mayor contacto en superficie con la atmósfera de aire.

La figura 6.14 dibuja las curvas SDTA para las muestras E40-ATH, E40-1E, E60-ATH y E60-1E. Tras la fusión del polímero y la descomposición endotérmica del ATH se observa la degradación exotérmica del polímero. Se aprecia, en las muestras con 40% en peso de ATH, cómo la muestra con estructura celular (celda cerrada) presenta una descomposición más exotérmica que la sólida, de nuevo debido al contenido de una atmósfera oxidativa en el interior de las celdas. Esta diferencia es aún mayor en las muestras con un 60% de ATH, con una degradación que ocurre a temperaturas menores, debido a la estructura de celda abierta de las muestras con tan altos contenidos de carga mineral.

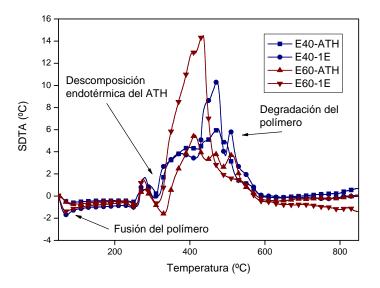


Figura 6.14. Curvas SDTA para las muestras en base EVA sólidas (sin agente espumante) y con estructura celular del 40% y 60% de carga mineral.

6.3. Ensayos de Cono calorimétrico.

A pesar de no existir un consenso general acerca de la interpretación de los resultados de Cono calorimétrico^{3,4}, esta técnica reproduce unas condiciones de fuego bien definidas, forzadas por una radiación externa y típicas de un escenario de fuego en desarrollo⁵ (segunda etapa de un fuego según se ha descrito en el apartado correspondiente del capítulo 3).

El flujo de calor radiante aplicado en estos ensayos ha sido de 50kW/m², típico de fuegos en su fase de desarrollo. Hay que tener en cuenta, en todo caso, que la radiación del cono no determina exclusivamente la componente de flujo de calor sobre el escenario de fuego, pues el flujo de calor efectivo resulta del balance del flujo de calor radiante externo, el emitido por la superficie de la muestra, el emitido por la llama y el de conducción transmitido a través de la muestra al soporte. Todas las componentes de flujo de calor que intervienen aparecen esquematizadas en la figura 6.15. Por lo tanto, el flujo de calor efectivo durante un experimento de cono calorimétrico es el resultado del flujo de calor externo y la respuesta del material.

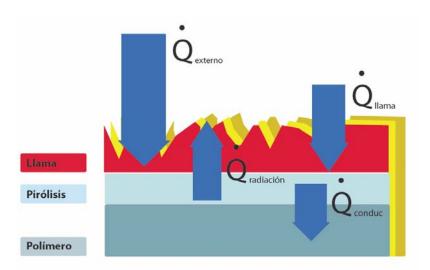


Figura 6.15. Componentes de flujo de calor que intervienen sobre la muestra en un ensayo de cono calorimétrico.

Otro hecho a tener en cuenta es que después de la ignición, esto es, durante el tiempo de llama estacionaria, incluso en condiciones de buena ventilación, la pirolisis de la fase condensada es esencialmente anaeróbica, mientras que la oxidación tiene lugar en la fase gaseosa (zona de la llama)⁶. Por lo tanto, la pérdida de masa durante la pirolisis, la formación de residuo, etc., de una muestra en llamas en el cono calorimétrico corresponde a la descomposición del material en una atmósfera inerte. Sólo al inicio del experimento, en la ignición, con una llama no intensa, o en muestras cerca o después de la extinción, será relevante la descomposición termo-oxidativa.

El resultado más representativo obtenido de los ensayos de cono calorimétrico es la curva de liberación de calor (HRR) frente al tiempo. El patrón seguido por esta curva para un determinado material puede ser clasificado como térmicamente grueso, delgado o un comportamiento intermedio entre ambos. Más allá del espesor de la muestra, esta clasificación atiende a la existencia de un gradiente de temperaturas a lo largo del mismo, siendo entre gradiente significativo solamente para muestras intermedias o gruesas térmicamente³. Otro factor que determina la forma de la curva HRR es la formación o no de un residuo sólido de carbonizado durante la combustión⁷. La figura 6.16 muestra el patrón de comportamiento de la curva HRR para algunos de los tipos de muestras descritos.

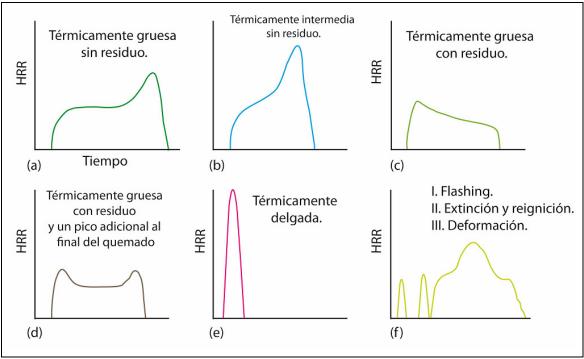


Figura 6.16. Curvas HRR típicas para diferentes comportamientos característicos de los ensayos de cono calorimétrico.

En función de estas clasificaciones se han encontrado dos tipos de comportamiento en las muestras bajo estudio. Las muestras sin carga mineral y en sus dos formas de material sólido o espumado, presentan un comportamiento intermedio térmicamente y propio de muestras que no forman un residuo sólido carbonizado (*intermediate thick non-charring*); mientras que las muestras con carga mineral (hidróxido de aluminio) presentan un comportamiento propio de materiales térmicamente gruesos y con formación de residuo sólido (*thick charring*)⁸.

La curva completa de liberación de calor frente al tiempo (HRR) puede representar adecuadamente el comportamiento al fuego controlado por las propiedades específicas del material (el residuo sólido, el calor de combustión efectivo, etc.), la influencia de la muestra (espesor, deformación, etc.), los mecanismos físicos y químicos activos durante el quemado (el

incremento o rotura de la capa de carbonizado, las reacciones endotérmicas, la liberación de distintos productos de la pirolisis, etc.)⁹. Sin embargo, por razones prácticas a menudo se usan ciertos valores característicos para describir el comportamiento en el ensayo de cono calorimétrico. Entre estos valores se han escogido parámetros e índices muy utilizados en la literatura y que se describen a continuación:

- Tiempo de ignición (t_{ig}). La ignición ocurre cuando la pérdida de masa de la muestra produce suficientes volátiles cuyo calor efectivo de combustión, bajo el flujo de aire característico del montaje utilizado, consiga crear una mezcla de gases capaz de ser prendida por una chispa provocada sobre la muestra. El tiempo de ignición es entonces el tiempo requerido para que la superficie de la muestra alcance la temperatura de ignición, y es proporcional a la inercia térmica del material, esto es, al producto de su densidad, calor específico y conductividad térmica¹⁰.
- Pico de la curva de liberación de calor (PHRR). Este parámetro depende fuertemente del escenario de fuego, por lo que no es propiamente una propiedad intrínseca del material. Sin embargo, esto no significa que sea una medida accidental, antes bien, se trata de un valor importante en cuanto a la valoración de los riesgos de un fuego real.
- Calor total liberado (THR). Este valor es la integral de la curva HRR frente al tiempo. El calor total liberado al final del experimento es la carga de fuego de la muestra en el cono calorimétrico. Depende fundamentalmente de la pérdida de masa, el calor de combustión efectivo de los volátiles y la eficiencia de la combustión en la zona de la llama.
- Velocidad de pérdida de masa (MLR). En materiales con un calor efectivo de combustión constante, como es el caso de las muestras bajo estudio, la velocidad de pérdida de masa (MLR) controla la velocidad de liberación de calor (HRR), del mismo modo que la pérdida de masa total controla el calor total liberado (THR). Así veremos cómo la curva HRR es función directa de la curva de velocidad de pérdida de masa (MLR). La relación viene dada por el calor efectivo de combustión (EHC), que es el calor liberado por la combustión de la parte de volátiles del material¹¹. Este valor estará muy cercano al calor de combustión del material si la reacción de combustión es completa. La relación entre estos parámetros es:

$$EHC = \frac{HRR}{MLR}$$

Para simplificar la interpretación de los datos de cono calorimétrico se introducen también ciertos índices para valorar los riesgos de un fuego en desarrollo. Los índices considerados son:

 FPI (Fire Performance Index), definido como la razón entre el tiempo de ignición y el máximo de la curva HRR (PHRR):

$$FPI(s \cdot kW^{-1} \cdot m^2) = \frac{t_{ig}}{PHRR}$$

FIGRA (Fire Growth Rate), definido como el máximo de la curva HRR dividido por el tiempo al que este pico ocurre:

$$FIGRA(kW \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}) = \frac{PHRR}{t_{PHRR}}$$

Estos índices se deducen del PHRR, que a menudo es considerado el riesgo más importante de fuego. Se utilizan con propósitos de regulación y por lo tanto están descritos en detalle en las normas correspondientes, como el FIGRA en los ensayos de SBI (single burning item) utilizados por ejemplo para clasificar los materiales del sector de la construcción^{12,13}. Sin embargo, estos índices tratan de concentrar toda la información relevante en un solo valor, lo que es claramente una simplificación.

Por último, de los ensayos de cono calorimétrico también se obtienen datos acerca de la producción de humo y monóxido de carbono resultantes de la combustión incompleta. Esta producción depende fuertemente del material, y también del escenario de fuego¹⁴. La principal influencia es la ventilación pero también contribuyen significativamente otros parámetros como irradiación, temperatura, tiempo de residencia, etc. Los resultados de humo del cono calorimétrico, en todo caso, son considerados como limitados, o incluso de ningún uso en la predicción de resultados de otros ensayos específicos establecidos para las medidas de humo y toxicidad¹⁵ (como el más utilizado de la cámara de humo NBS, reflejado en distintas normas como la ISO 5659-2 o ASTM E-662). De hecho, las relaciones entre la producción de CO y humo en el cono calorimétrico u otros ensayos con los experimentos a gran escala son complejas, no se conocen aún en profundidad y no conducen generalmente a predicciones precisas.

6.3.1. Resultados de los ensayos de cono calorimétrico en las muestras en base LDPE.

En este apartado se explican resultados obtenidos para los materiales bajo estudio. Se han sometido a ensayo las siguientes muestras:

- Muestras sólidas sin agente espumante. Se han ensayado una muestra sin carga y sin agente espumante (PE0-ATH) y dos muestras con un contenido de carga significativo (40% y 60% de ATH), PE40-ATH y PE60-ATH. El objetivo de la experiencia fue comparar los resultados con las muestras sólidas con un 1% en peso de azodicarbonamida y comprobar el posible efecto de intumescencia en la combustión de las muestras con agente espumante.
- Muestras sólidas con agente espumante. Se han ensayado las muestras PE0-1, PE20-1, PE40-1 y PE60-1.
- Muestras espumadas mediante el proceso de espumación libre. Se han ensayado las muestras PE0-1E, PE20-1E, PE40-1E y PE60-1E.

Resultados para las muestras sólidas sin agente espumante.

La figura 6.17 dibuja las curvas HRR para las muestras sólidas sin agente espumante. La muestra sin carga PE0-ATH presenta un comportamiento típico de muestras de un grosor térmicamente intermedio y sin residuo, con un hombro inicial previo al pico de la curva (PHRR). Este pico siempre será más alto para las muestras que no forman residuo y da cuenta del carácter exotérmico de la pirólisis del material, de un modo similar a como lo hacía la curva SDTA del apartado previo. Las muestras térmicamente gruesas y que forman residuo (PE40-ATH y PE60-ATH) presentan un incremento inicial del calor liberado hasta que se forma una capa de carbonizado eficiente. A medida que esta capa se engrosa, el calor liberado disminuye, actuando así como una barrera para los volátiles generados en la pirólisis de la muestra.

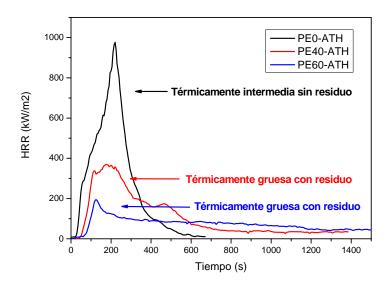


Figura 6.17. Curvas HRR para las muestras sólidas sin agente espumante.

La tabla 6.1. recoge los valores numéricos obtenidos para estas muestras correspondientes a los parámetros descritos anteriormente. Como es de esperar, a medida que aumenta el contenido de retardante de llama (ATH) en las muestras el tiempo para la ignición se retrasa, indicando que en las mismas condiciones, las muestras con hidróxido de aluminio tardan más tiempo en alcanzar la temperatura de ignición, relacionada con la pérdida de masa crítica necesaria para la aparición de la llama. Asimismo, el retardante de llama reduce la exotermicidad de las muestras, disminuyendo el pico PHRR. Los índices FIGRA y FPI aparecen representados en la figura 6.18. Un mayor valor del índice FPI y un menor valor del FIGRA implican un mejor comportamiento al fuego.

Muestra	PHRR	t _{PHRR}	t _{ig}	FIGRA	FPI	THR _{PHRR}	THR
	(kW/m ²)	(s)	(s)	(kW/s	$(s/(kW/m^2)$	(MJ/m ²)	(MJ/m ²)
				m²)			
PEO-ATH	976.5	220	20	4.44	0.02	96.8	175.9
PE40-ATH	369.8	175	46	2.11	0.12	31.3	134.7
PE60-ATH	194.9	125	70	1.56	0.36	6.3	112.8

Tabla 6.1. Valores de los parámetros obtenidos en el cono calorimétrico para las muestras sólidas sin agente espumante.

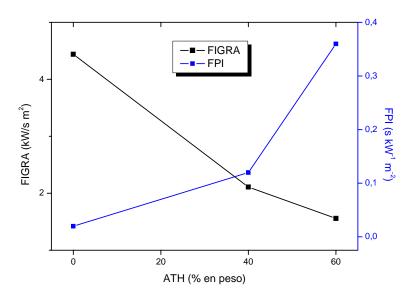


Figura 6.18. Representación de los valores de los índices FIGRA y FPI para las muestras sólidas sin agente espumante y con distintos contenidos de ATH.

Por último, puede observarse que hay una reducción del valor de la carga total de fuego a medida que el contenido de polímero en las muestras se va reduciendo. Esta reducción viene

representada por el valor del calor total liberado (THR), tanto en el momento del pico de la curva (THR_{PHRR}) como del calor total liberado durante el ensayo (THR).

Se ha señalado previamente que la velocidad de liberación de calor es función de la velocidad de pérdida de masa para muestras con un calor de combustión efectivo constante. Esta relación se observa claramente en la figura 6.19., donde ambas curvas aparecen representadas en función del tiempo.

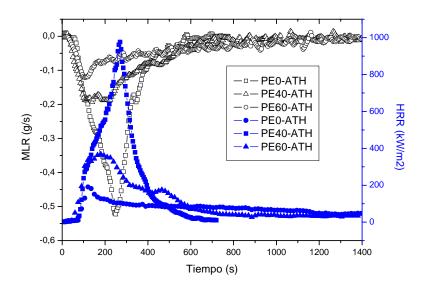


Figura 6.19. Curva de liberación de calor y velocidad de pérdida de masa para las muestras sólidas sin agente espumante.

Resultados para las muestras sólidas con agente espumante.

A continuación se exponen los resultados obtenidos para las muestras sólidas con un 1% en peso de agente espumante (azodicarbonamida). La figura 6.20 representa las curvas HRR para todas las muestras. El comportamiento general de las curvas es similar al de las muestras sin agente espumante. La muestra PE0-1 se comporta como térmicamente intermedia y sin residuo sólido, mientras el resto de las muestras, con diferentes contenidos de carga mineral, presentan el comportamiento típico de muestras térmicamente gruesas y con residuo sólido. La tabla 6.2 recoge los valores de los parámetros característicos del ensayo de cono calorimétrico.

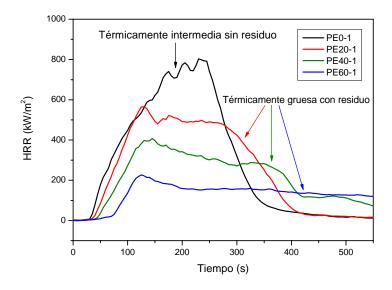


Figura 6.20. Curvas HRR para las muestras sólidas con agente espumante.

Estos datos permiten afirmar que el tiempo de ignición aumenta a medida que se incrementa el contenido de carga mineral, obteniendo valores similares a los vistos para las muestras sólidas sin agente espumante. De la misma forma, el valor del pico de calor liberado disminuye con el contenido de carga. Los valores de los índices FIGRA y FPI siguen el comportamiento esperado salvo el valor de FIGRA de la muestra PE20-1, donde el pico de la curva HRR aparece adelantado respecto al de las demás muestras.

Muestra	PHRR	t _{PHRR}	t _{ig}	FIGRA	FPI	THR _{PHRR}	THR
	(kW/m²)	(s)	(s)	(kW/s	(s/(kW/m ²)	(MJ/m ²)	(MJ/m ²)
				m²)			
PE0-1	803.4	230	25	3.5	0.03	103.3	160.4
PE20-1	565.0	130	31	4.3	0.06	28.8	145.7
PE40-1	407.6	145	40	2.8	0.10	24.2	125.6
PE60-1	226.7	125	66	1.8	0.29	7.5	96.8

Tabla 6.2. Valores de los parámetros obtenidos en el cono calorimétrico para las muestras sólidas con agente espumante.

La figura 6.21 presenta las curvas de liberación de calor (HRR) y velocidad de pérdida de masa (MLR) comparadas, observando de nuevo la relación directa entre ambas.

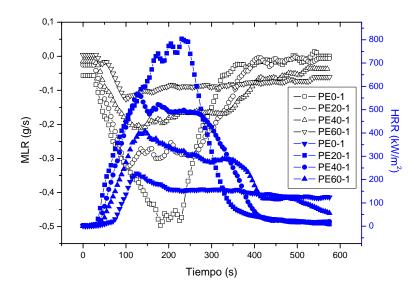


Figura 6.21. Curva de liberación de calor y velocidad de pérdida de masa para las muestras sólidas con agente espumante.

Para encontrar diferencias entre el comportamiento de las muestras con y sin agente espumante, la figura 6.22 ilustra las curvas HRR comparadas para los dos tipos de material. Las muestras con agente espumante y carga mineral presentan un ligero aumento en el valor del pico de la curva, seguramente por el aporte que supone al calor liberado la descomposición exotérmica de la azodicarbonamida. Por lo demás, el resto de los parámetros tienen valores muy similares y no hay diferencias significativas. Las muestras sin carga mineral, PEO-ATH y PEO-1, sin embargo, sí presentan una evolución diferente. Aunque el tiempo de ignición es prácticamente el mismo y las curva presenta en ambas muestras un crecimiento similar, en el momento del pico, que en la muestra sin agente espumante es el característico de muestras sin residuo sólido, en la muestra con agente espumante aparecen tres picos consecutivos hasta llegar al valor de PHRR, considerablemente menor que en la muestra PEO-ATH. Este comportamiento en las muestras sin carga mineral y con agente espumante puede deberse a que la descomposición de la azodicarbonamida genere un fenómeno de intumescencia en la superficie de la muestra, creando, por un tiempo limitado, una barrera entre la pirolisis de la zona condensada y la llama, que consiga reducir el valor de PHRR^{16,17}. Salvo esta diferencia, la carga de fuego total sigue siendo prácticamente la misma para ambas muestras, y así ocurre con el valor de calor total liberado (THR).

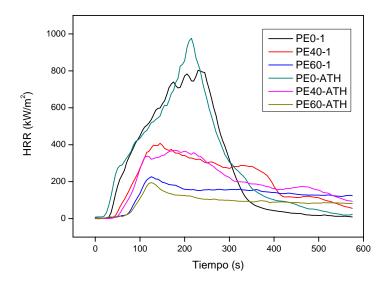


Figura 6.22. Curvas HRR comparadas de las muestras con y sin agente espumante.

Resultados para las muestras con estructura celular.

Vamos ahora a exponer los resultados obtenidos para las muestras espumadas con diferentes contenidos de carga mineral. Las curvas HRR para estas muestras aparecen en la figura 6.23. El comportamiento de las diferentes curvas es similar, en líneas generales, al de las muestras sólidas, apareciendo en las muestras sin carga mineral un comportamiento propio de muestras térmicamente de un grosor intermedio y sin residuo sólido, con un pequeño hombro previo al pico de la curva, y las muestras con carga mineral presentando un perfil propio de muestras térmicamente gruesas y con formación de residuo sólido carbonizado. Algunas muestras térmicamente gruesas y que forman residuo, como la PE60-1E, manifiestan un pico PHRR al principio, previo a la formación del carbonizado, y un segundo pico al final de la medida causado probablemente porque el carbonizado se quiebra, provocando un liberación momentánea de calor. Este colapso de la estructura durante su quemado podría tener que ver con el tipo de estructura celular de la muestra, que como se ha visto previamente se trata de una estructura de celda abierta en la que las aristas tienen que sostener toda la estructura. El resto de las muestras, con un incremento considerable del porcentaje de celdas cerradas, no presentan este pico final tan pronunciado.

Los valores para los principales parámetros medidos en los ensayos de las muestras con estructura celular aparecen en la tabla 6.3.

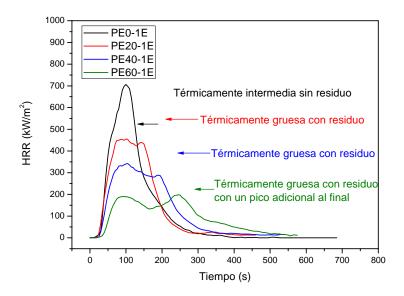


Figura 6.23. Curvas HRR para las muestras con estructura celular y diferentes contenidos de carga mineral (ATH).

Muestra	PHRR	t _{PHRR}	t _{ig}	FIGRA	FPI	THR _{PHRR}	THR
	(kW/m ²)	(s)	(s)	(kW/s	(s/(kW/m ²)	(MJ/m ²)	(MJ/m ²)
				m²)			
PE0-1E	706.3	110	12	6.4	0.02	32.7	75.6
PE20-1E	454.7	100	15	4.6	0.03	24.7	67.2
PE40-1E	342.1	105	19	3.3	0.06	19.2	63.8
PE60-1E	198.5	245	31	0.8	0.16	32.4	52.2

Tabla 6.3. Valores de los parámetros obtenidos en el cono calorimétrico para las muestras con estructura celular.

El valor del pico de la curva HRR disminuye a medida que aumenta el porcentaje de carga mineral en las muestras espumadas, retrasándose además el instante en el que el pico ocurre. Esto da lugar a valores menores del índice FIGRA, lo que implica un mejor comportamiento al fuego. Debido al desplazamiento pronunciado del máximo de la curva para la muestra PE60-1E, el parámetro del calor liberado en el momento del máximo, THR_{PHRR}, aumenta considerablemente, tomando valores similares a los de la muestra sin carga PE0-1E. Esto implica, al fin y al cabo, que la mayor intensidad del fuego aparece una vez que el mismo está muy desarrollado, aunque la carga total de fuego sea la menor de todas las muestras. Las curvas HRR y MLR aparecen en la figura 6.24, relacionadas directamente con el calor efectivo de combustión al igual que en los materiales sólidos.

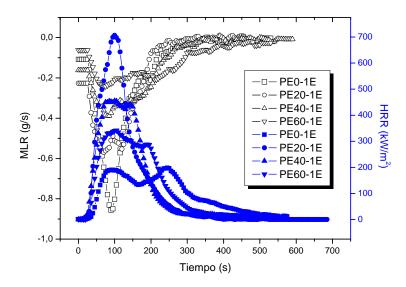


Figura 6.24. Curva de liberación de calor y velocidad de pérdida de masa para las muestras con estructura celular

Comparamos ahora los resultados obtenidos para las muestras sólidas (con agente espumante) y las muestras con estructura celular. La figura 6.25 presenta las curvas HRR para todas las muestras.

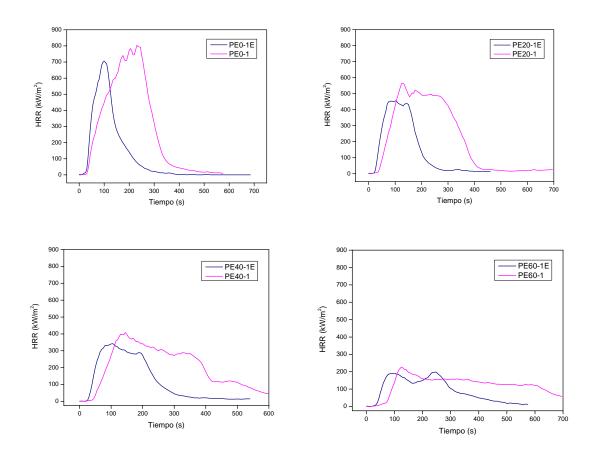


Figura 6.25. Curvas HRR comparadas para las muestras sólidas y espumadas con distintos contenidos de carga mineral (ATH).

De esta serie de experiencias puede deducirse que el área bajo la curva, esto es, el calor total liberado (THR), se reduce aproximadamente a la mitad en las muestras espumadas, debido fundamentalmente a la reducción de la densidad ($\rho_r \sim 0.5$), que implica una reducción de la cantidad de polímero, y por lo tanto de la carga de fuego. Las muestras espumadas experimentan un aumento del HRR más pronunciado que las muestras sólidas al inicio de la curva, aumento que se ve reflejado también en el tiempo de ignición, que aparece adelantado, siendo aproximadamente la mitad del tiempo requerido para iniciar la ignición en las muestras sólidas. Este resultado está en concordancia con la relación, anteriormente mencionada, de proporcionalidad entre el tiempo de ignición y la densidad de la muestra. Los materiales celulares debido a su menor masa se calientan más rápidamente.

Uno de los puntos importantes a destacar es que las muestras espumadas presentan una reducción del valor del máximo de la curva (PHRR). Dado que, como se ha explicado previamente, ésta es una magnitud que depende fuertemente del escenario de fuego, hemos de decir que los materiales con estructura celular, en las condiciones de fuego creadas por el cono calorimétrico, presentan una intensidad menor que las muestras sólidas. Este hecho tiene también sus consecuencias en la evaluación de los índices FPI y FIGRA (figura 6.26), importantes en la clasificación de los materiales en un buen número de normativas internacionales. El índice FIGRA de las muestras espumadas se mantiene ligeramente por encima que el de las muestras sólidas, salvo en la muestra con 60% de carga mineral, debido fundamentalmente al retraso que experimenta el PHRR en la muestra espumada al 60% de ATH. Sin embargo, en el índice FPI, los valores de las muestras espumadas permanecen siempre por debajo de las sólidas, aumentando esta diferencia en las muestras con 60% de carga mineral.

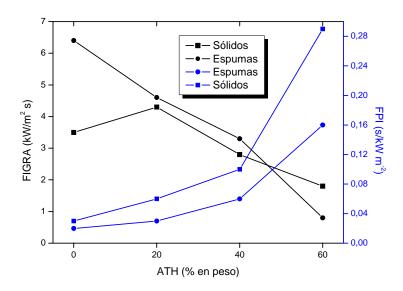


Figura 6.26. Valores de los índices FIGRA y FPI para las muestras sólidas y con estructura celular.

Se ha incidido ya en el hecho de que son diversos los parámetros a tener en cuenta en un fuego, y que un mejor comportamiento al fuego no está definido únicamente por el material en cuestión, sino por la conjugación de las propiedades del material y el escenario de fuego específico. Así pues, en los materiales espumados, sometidos a los ensayos de cono calorimétrico, podemos encontrar una serie de ventajas y desventajas sobre los materiales sólidos:

Ventajas:

- La carga de fuego es menor, debido a la reducción de la cantidad de polímero en las muestras.
- La duración del fuego también es menor; la liberación de calor presenta, en las muestras espumadas una reducción drástica alrededor de los 200s de la ignición, mientras en las muestras sólidas esta reducción no aparece hasta los 400s.
- A estos se suma el hecho de que el máximo de la curva, PHRR, es menor en todos los casos de espumas frente a sólidos, lo que significa una reducción de la intensidad del fuego.

Desventajas:

 La velocidad de liberación de calor crece de manera más pronunciada en las muestras con estructura celular que en las sólidas al inicio del ensayo, por tener menor masa se calientan más rápidamente. Los índices FIGRA y FPI presentan un peor valor para las muestras espumadas que para las mismas muestras sólidas, fundamentalmente debido a que en las primeras hay una reducción del tiempo de ignición, así como del tiempo al que sucede el pico de la curva, t_{PHRR}.

La figura 6.27 representa el calor liberado de algunas de las muestras estudiadas frente a la carga de fuego, esto es, la cantidad de polímero de las muestras. Como es de esperar, esta relación es lineal y justifica los resultados de menor HRR para las muestras espumadas con respecto a las sólidas.

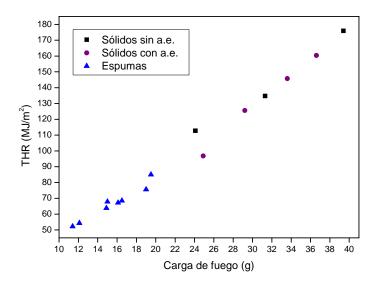


Figura 6.27. Calor total liberado frente a la carga de fuego (cantidad de polímero) para las muestras sólidas y con estructura celular.

Por último, las figuras 6.28, 6.29 y 6.30 muestran las imágenes de los residuos obtenidos para las muestras medidas. Se puede observar cómo las muestras sin carga mineral (PEO-ATH, PEO-1 y PEO-1E) no presentan residuos sólidos. A medida que aumenta el contenido de hidróxido de aluminio, el residuo sólido es mayor (formado esencialmente por alúmina), siendo este residuo carbonizado más compacto en las muestras sólidas en comparación con las muestras espumadas, debido a la menor densidad de las mismas y a su estructura celular.

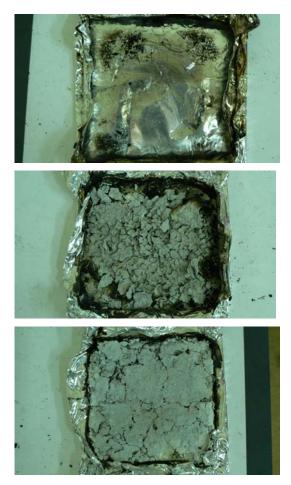


Figura 28. Imágenes del residuo de las muestras sólidas sin agente espumante después del ensayo de cono calorimétrico (de arriba abajo muestras PEO-ATH, PE40-ATH, PE60-ATH).

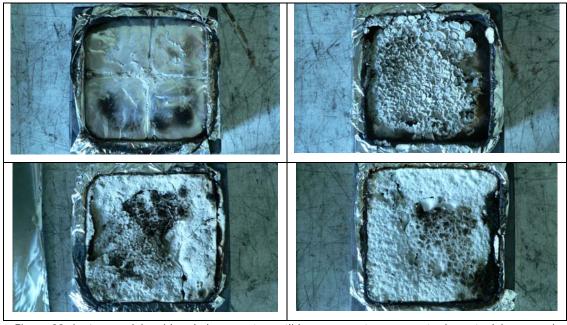


Figura 29. Imágenes del residuo de las muestras sólidas con agente espumante después del ensayo de cono calorimétrico (de arriba abajo y de izquierda a derecha muestras PE0-1, PE20-1, PE40-1).

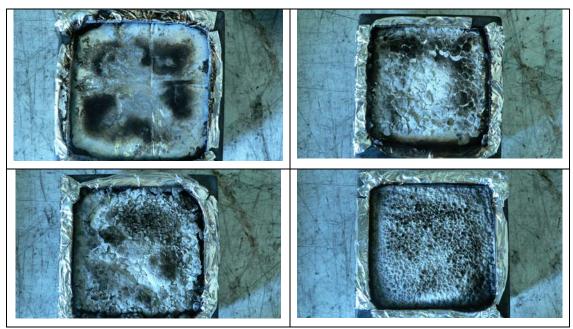


Figura 30. Imágenes del residuo de las muestras con estructura celular después del ensayo de cono calorimétrico (de arriba abajo y de izquierda a derecha muestras PE0-1E, PE20-1E, PE40-1E, PE60-1E).

6.4. Determinación del índice de oxígeno (LOI).

El índice de oxígeno nos da información sobre la capacidad de auto-extinguibilidad de un material sometido a la acción de una llama en una atmósfera compuesta por una mezcla controlada de oxígeno y nitrógeno. Este tipo de ensayo, junto con los propuestos en la normativa UL 94, son primordialmente ensayos muy utilizados en controles de calidad, pero hay en ellos también una componente científica que ayuda a desarrollar información relacionada con el tipo de degradación del material. Además del valor de índice de oxígeno (LOI), este ensayo proporciona información adicional a partir de la observación de la combustión de las muestras, pudiéndose apreciar diferencias en la evolución de la degradación una vez que la fuente de ignición ha sido retirada. Esta observación estará centrada en la formación o no de un residuo sólido carbonizado (*charring*), así como en el goteo del polímero fundido (*dripping*)¹⁸.

La tabla 6.4 resume los resultados completos del ensayo de LOI para las muestras en base LDPE y EVA tanto sólidas con agente espumante, sólidas sin agente espumante y con estructura celular.

Los valores obtenidos para las muestras en base LDPE aparecen representados en la figura 6.31.

Muestra	LOI(%)	Dripping	Charring
PE0-ATH	20	Sí	No
PE20-ATH	23	Sí	No
PE40-ATH	25	No	Sí
PE60-ATH	32	No	Sí
			Observación adicional: (smouldering)
PE0-1	19	Sí	No
PE20-1	21	Sí	No
PE40-1	22	Sí	Sí
PE60-1	29	Sí	Sí
			Observación adicional: (smouldering)
PEO-1E	19	Sí	No
PE20-1E	19	Sí	No
PE40-1E	21	Sí	Sí
PE60-1E	28	No	Sí
			Observación adicional: (smouldering)
E0-ATH	22	Sí	No
E20-ATH	23	Sí	No
E40-ATH	27	No	Sí
E60-ATH	38	No	Sí
			Observación adicional: (smouldering)
E0-1	21	Sí	No
E20-1	23	Sí	No
E40-1	25	Sí	Sí
E60-1	37	Sí	Sí
			Observación adicional (smouldering)
E0-1E	19	Sí	No
E20-1E	21	Sí	No
E40-1E	24	Sí	Sí
E60-1E	31	No	Sí
			Observación adicional: (smouldering)

Tabla 6.4. Valores de LOI para las muestras en base LDPE y EVA junto con observaciones adicionales de formación de residuo sólido (charring) y goteo del polímero fundido (dripping).

Se ha pretendido establecer las diferencias introducidas en la combustión de las muestras con agente espumante (presente en un 1% en peso de la formulación) y aquellas formuladas exclusivamente con ATH como carga mineral. Como es de esperar, a medida que el contenido en hidróxido de aluminio aumenta, el índice de oxígeno también aumenta, indicando una mayor resistencia a la combustión. Las muestras con un 1% en peso de azodicarbonamida presentan una reducción media del 9% respecto a las muestras sin agente espumante, por lo que la adición de un componente de descomposición exotérmica a temperaturas del orden de 180°C perjudica la resistencia a la llama de los materiales. Una observación adicional importante es que el azodicarbonamida provoca en su descomposición el goteo del polímero fundido (dripping), lo que en función del escenario de fuego puede ser beneficioso o perjudicial a la hora de valorar los riesgos de fuego, ya que en determinadas aplicaciones es interesante esta migración rápida del polímero fundido, aún a costa de una mayor inflamabilidad de las muestras. Este efecto de goteo aparece para las muestras PE40-1 y PE60-1, mientras que en las muestras con el mismo porcentaje de ATH pero sin agente espumante no aparece. La acción de la descomposición del azodicarbonamida impide que se pueda formar una capa rígida aislante sobre la superficie de la muestra, provocando que el polímero fundido fluya hacia fuera del material¹⁹.

Las muestras con estructura celular presentan una reducción media de los valores de índice de oxígeno del 12.5% respecto de las muestras sólidas sin agente espumante. Mientras el proceso de combustión en sí mismo debe ocurrir de hecho bajo condiciones oxidativas, la difusión limitada de oxígeno dentro del material, combinada con la reducción de oxígeno en el frente de la llama, requiere que la degradación inicial en la fase condensada del polímero sea primeramente no oxidativa. Sin embargo, en los materiales celulares, su estructura promueve el transporte del oxígeno dentro de la muestra, más aún en aquellos materiales con estructura de celda abierta, en los que los gases combustibles penetran fácilmente por los canales abiertos de la estructura celular.

Además, en todas las muestras con 40% y 60% en peso de hidróxido de aluminio aparece la formación de un residuo sólido de carbonizado que crea una capa aislante que previene del efecto de goteo (salvo en las muestras con agente espumante). Se observa asimismo que las muestras con 60% en peso de ATH, tanto sólidas como con estructura celular, presentan una combustión lenta (*smouldering*).

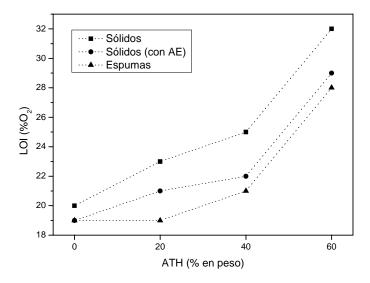


Figura 6.31. Valores de índice de oxígeno (LOI) para las muestras sólidas en base LDPE con y sin agente espumante y para las muestras con estructura celular.

Los valores de LOI para las muestras en base EVA aparecen representados en la figura 6.32. Los valores de índice de oxígeno para estas muestras aumentan respecto a los valores obtenidos para las muestras en base LDPE, debido en parte al menor poder calorífico del EVA y en parte al efecto sinérgico atribuido al ATH actuando sobre este polímero²⁰. Además, las diferencias entre las muestras sólidas con y sin agente espumante, así como las obtenidas entre las muestras sólidas y con estructura celular también disminuyen respecto a las obtenidas en las muestras en base LDPE. Por lo demás, los efectos observados en la combustión de las muestras son similares a los anteriormente comentados.

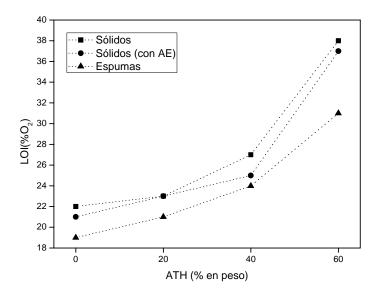


Figura 6.32. Valores de índice de oxígeno (LOI) para las muestras sólidas en base EVA con y sin agente espumante y para las muestras con estructura celular.

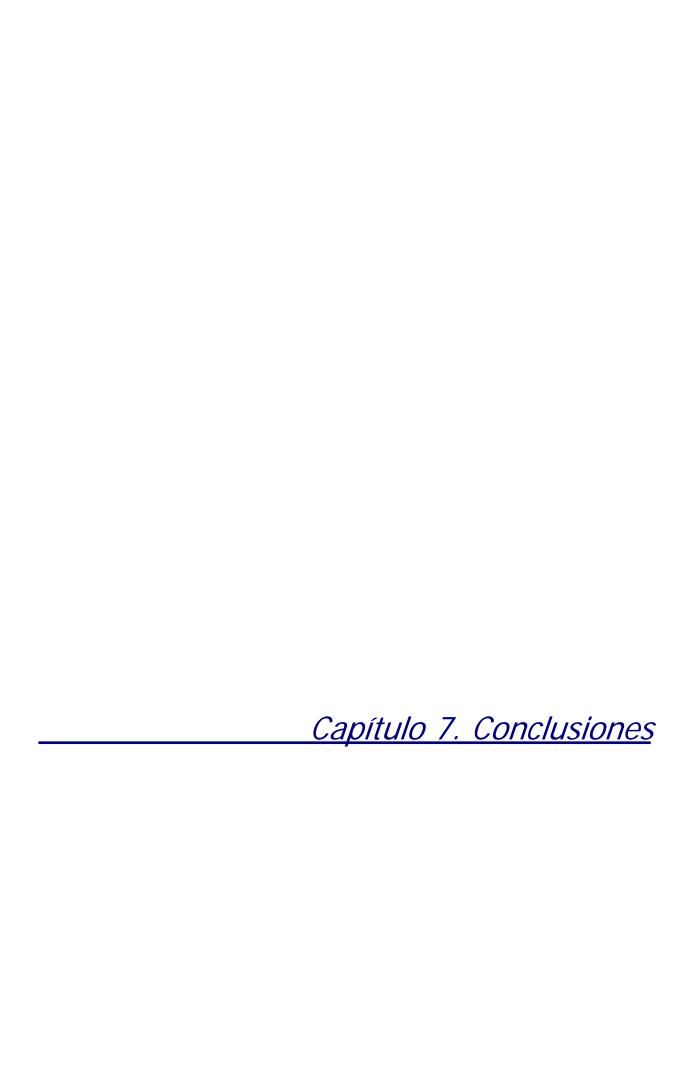
² Combustion of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Filled with Aluminium and Magnesium Hydroxides, Delfosse L., Baillet C, Polymer Degradation and Stability 23 (1989) 337.

- ⁴ Some comment son the use of calorimeter data, Schartel B, Bartholmai M, Knoll U, Polymer degradation and stability, 88 (2005) 540-547.
- ⁵ ISO Standard 5660-1, Heat release rate from building products (Cone calorimeter method) The internacional organization for standardization, Geneva, 1993.
- ⁶ R. E. Lyon, M. L. Janssens, Polymer flammability, DOT/FAA/AR-05/14, Washington DC 2005.
- ⁷ Heat release rate: the single most important variable in fire Hazard. Babrauskas V, Peacock RD, fire safety journal 18 (1992) 255.
- ⁸ Mowrer FW, An analysis of effective thermal properties of thermally thick materials, NIST GCR 03-855. Technology Administration, US Department of Comerce, 2003.
- ⁹ Babrauskas V., Why was the FIRE so big? HRR: The role of heat release rate in described fires Fire Arson Investig 1997; 47: 54.
- ¹⁰ Heat release rate of polymer composites in fire, Mouritz AP., Mathys Z., Gibson AG, Composites Part A: applied science and manufacturing 37 (2006) 1040.
- 11 Estimation of heat release rate for polymer-filler composites by cone calorimetry, Zhang j., Wang X., Zhang F., Horrocks A.R, Polymer testing 232 (2004) 225.
- ¹² EN 13823:2002. Reaction to fire tests for building products building products excluding floorings exposed to the thermal attack by a single burning item. European committee for standardization (CEN), Brussels, Belgium, 2002.
- ¹³ EN 13501:2002. Fire classification of construction products and building elements part 1: classification using test data from reaction to fire tests, European committee for standardization (CEN), Brussels, Belgium, 2002.
- ¹⁴ Hull TR, Carman JM, Purser DA. Prediction of CO evolution from small-scale polymer fires. Polymer International 2000; 49: 1259.
- ¹⁵ Babrauskas V. The generation of CO in bench-scale fire tests and the prediction for real-scale fires. Fire and materials 1995; 19: 205.
- ¹⁶ Heat and mass transport in developing chars, Staggs J.E.J., Polymer degradation and stability 82 (2003)
- ¹⁷ Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta JM, New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, Materials Science and Engineering 63 3 (2009) 100.
- ASTM D2863-09 Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support
- candle-like combustion of plastics (Oxygen Index).

 19 Thermal properties and flammability of ehtylene-vynil acetate copolymer/montmorillonite/polyethylene nanocomposites with flame retardants. Chiang TH et al, Journal of Polymer Research 11 (2004) 169.
- ²⁰ McGarry K, Zilbermann J, Hull TR, Woolley WD, A comparative study of the combustion behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymer, Polymer Internacional 49 (2000) 1193.

¹ Commercial fire-retarded PET formulations – Relationship between thermal degradation behaviour and fire-retardant action, Lecomte H.A., Liggat J.J., Polymer degradation and stability 93 (2008) 498-506.

³ Development of fire-retarded materials-Interpretation of cone calorimeter data, Schartel B., Hull T.R., Fire and Materials 31 (2007) 327.



Índice

- 7.1. Introducción.
- 7.2. Fabricación de los materiales sólidos.
- 7.3. Estructura celular.
- 7.4. Propiedades mecánicas.
- 7.5. Propiedades retardantes de llama. 7.6. Materiales resultantes de la investigación y sus aplicaciones.

7.1. Introducción.

Este trabajo de investigación se inició con el propósito de crear una nueva clase de materiales poliméricos de densidad reducida, bajo coste, con excelentes propiedades de resistencia al fuego y adecuadas propiedades mecánicas, que además cubriera un amplio espectro de aplicaciones en distintos sectores como la construcción, el transporte o los componentes eléctricos y electrónicos, al mismo tiempo que presentara importantes ventajas medioambientales como su fácil reciclaje y el uso de componentes inocuos para la salud y el entorno.

A lo largo de la presente memoria se han presentado los resultados de la fabricación y caracterización de una serie de materiales compuestos basados en poliolefinas (polietileno de baja densidad y el copolímero de etileno y acetato de vinilo), con contenidos variables de una carga mineral retardante de llama (el hidróxido de aluminio) y densidades reducidas en torno al 50%, mediante la generación de estructuras celulares a partir de la espumación de los materiales sólidos originales.

Desde el punto de vista de la fabricación de estos materiales, se pusieron a punto tres procesos de espumación que han dado lugar a estructuras celulares diferentes con propiedades también diferentes, logrando densidades reducidas en materiales con contenidos de carga mineral de hasta el 60% en peso y matrices poliméricas sin reticular.

Desde el punto de vista de la caracterización, se han estudiado en detalle la estructura celular, propiedades mecánicas y propiedades de estabilidad térmica e ignífugas de estos materiales, analizando, entre otras, las diferencias entre:

- ☐ Materiales sólidos y materiales con estructura celular.
- ☐ Materiales con y sin agente compatibilizante de carga y polímero.
- Distintos contenidos de carga mineral.
- Estructuras celulares obtenidas por distintos procesos de espumación.
- Distintos grado de expansión.

Los siguientes apartados resumen los resultados obtenidos en las distintas etapas del estudio.

7.2. Fabricación de los materiales sólidos.

- ☐ La selección de materiales ha pretendido alcanzar a la mayor cantidad posible de aplicaciones en materiales compuestos poliméricos retardantes de llama.
- La caracterización tanto de las materias primas como de los materiales compuestos nos ha permitido definir los parámetros de trabajo adecuados para la obtención de la granza, su compresión y posterior espumación.
- ☐ Esta caracterización ha consistido principalmente en la determinación de las temperaturas de fusión de las matrices poliméricas, del índice de fluidez de los materiales compuestos y su descomposición termo-oxidativa. Así han podido determinarse con precisión los parámetros de proceso adecuados (perfiles de temperatura en extrusión, tiempos de residencia, presiones necesarias para la compresión, etc.).

7.3. Estructura celular.

Se ha conseguido generar estructuras celulares en materiales de base polimérica EVA y LDPE, con contenidos de carga de hasta el 60% en peso y densidades reducidas en torno al 50%, por medio de tres procesos de espumación diferentes:

- ☐ Moldeo por compresión mejorado o de alta presión.
- ☐ Moldeo por compresión a baja presión de gas.
- Espumación libre.

Mediante el moldeo por compresión mejorado se han alcanzado reducciones de densidad de hasta el 57%. Para este fin se pusieron a punto los distintos montajes, se localizaron los parámetros críticos a tener en cuenta (presiones iniciales, temperaturas,...), así como se diseñaron los moldes adecuados con los que obtener las diferentes muestras para su posterior caracterización.

Cada proceso de espumación ha dado lugar a estructuras celulares diferentes, encontrando que:

☐ El proceso de espumación de moldeo por compresión mejorado ha dado lugar a las estructuras celulares con un alto grado de homogeneidad e isotropía, y la mayor densidad celular y menor tamaño de celda. Se han obtenido así tamaños de celda menores de 100 micras para las espumas con contenidos de carga mineral de hasta el

- 50% en peso, lo que según algunos autores puede ser considerado como estructuras microcelulares.
- Del proceso de espumación de moldeo por compresión con baja presión de gas se han obtenido estructuras con menores densidades celulares y tamaños de celda mayores (del orden de las 200 micras).
- □ La espumación libre da lugar a estructuras celulares inhomogéneas, con una densidad celular muy baja y con tamaños del celda que llegan en algunos casos al milímetro. Las muestras con mayores contenidos de carga mineral (60% en peso de ATH) no logran, mediante este proceso, un grado de expansión equivalente al alcanzado en las otras formas de espumación.

Mediante el proceso de moldeo por compresión mejorado se han realizado variaciones tanto en las formulaciones de los precursores sólidos como en el grado de expansión de las espumas, llegando a las siguientes conclusiones:

- Se han obtenido tres grados de expansión distintos (1.7, 2 y 2.3) para las muestras con 40% en peso de ATH, tanto en base LDPE como EVA. Mientras que las muestras con menor grado de expansión presentan un alto grado de homogeneidad en su estructura celular a lo largo de toda la espuma, aumentar el grado de expansión implica una significativa orientación de los poros en la dirección de espumación. Al estar el polímero sometido a una mayor deformación, mayores grados de expansión favorecen la ruptura de celdas, aumentando el porcentaje de celdas abiertas. Este porcentaje de celdas abiertas aumenta en mayor proporción en las muestras en base LDPE que en las de base EVA, debido seguramente a la mayor capacidad de deformación plástica del EVA antes de la ruptura.
- Se llevaron a cabo espumas con contenidos variables de carga mineral, tanto en base EVA como LDPE. Las muestras por debajo del 60% de carga mineral presentan una estructura fundamentalmente de celda cerrada, con tamaños de celda por debajo de las 100 micras. Las muestras con 60% en peso o más de carga mineral presentan estructuras de celdas interconectadas. Parece que hasta un determinado porcentaje de carga (entre el 50 y el 60% de ATH) las partículas sólidas actúan evitando el drenaje del polímero fundido en las paredes de las celdas, así como de barrera para la difusión del gas entre las celdas.
- □ La presencia de un agente compatibilizante (LLDPE-g-MAH) tiene un efecto sobre la estructura celular. En ausencia de agentes entrecruzantes, parece que el agente compatibilizante modifica la reología del material durante la espumación, aumentando la resistencia del fundido y dando lugar a estructuras celulares más homogéneas, con mayores densidades celulares y menores tamaños de celda. La ausencia de compatibilizante también conlleva un aumento del porcentaje de celdas abiertas, que es

- mayor en las muestras en base LDPE, debido de nuevo a la mayor capacidad de deformación plástica del EVA.
- Un aumento en la concentración de agente espumante en las formulaciones da lugar a un aumento de la densidad de celdas, así como a una reducción en el tamaño de las mismas, lo que puede deberse a la actuación como nucleantes de las partículas sólidas resultantes de la descomposición del azodicarbonamida. Este aumento en el porcentaje de agente hinchante provoca también un notable incremento de celdas interconectadas, seguramente porque el exceso de gas liberado, no disuelto en el polímero, provoca durante la espumación la ruptura de las celdas.

En definitiva, mediante la variación del tipo de proceso, composición química de los materiales y parámetros de proceso se han logrado fabricar un conjunto de materiales con muy diversas estructuras celulares, en las que se ha logrado modificar el tamaño, homogeneidad y orientación de las celdas, así como la fracción del celdas interconectadas.

7.4. Propiedades mecánicas.

Materiales sólidos y con estructura celular, tanto en base LDPE como EVA, y con contenidos variables de carga mineral (ATH), se han sometido a diversos ensayos para determinar sus propiedades mecánicas. Los siguientes puntos resumen este comportamiento:

- Aumentar el contenido de carga mineral en los materiales sólidos (tanto en base LDPE como EVA) implica un aumento del módulo de elasticidad así como de la energía absorbida en compresión y del esfuerzo de fluencia. El aumento de este último supone una notable mejora en la resistencia de estos materiales, pues el comportamiento habitual es el contrario. Esta mejora se debe principalmente a la fuerte unión entre carga y polímero aportada por la acción del agente compatibilizante.
- Reducir la densidad de las muestras mediante la generación de una estructura celular conduce a una reducción de las propiedades mecánicas. Sin embargo, esta reducción respecto a las muestras sólidas en general disminuye a medida que aumenta el contenido de carga mineral en las muestras espumadas.
- ☐ El esfuerzo de fluencia en las muestras espumadas se mantiene aproximadamente constante en la muestras en base LDPE a medida que aumenta el contenido de carga, mientras que las muestras en base EVA presentan un ligero aumento.
- ☐ El aumento en el grado de expansión de las muestras con estructura celular conduce a una reducción tanto del módulo de elasticidad como del esfuerzo de fluencia.
- ☐ La resistencia la impacto Charpy disminuye con el aumento del contenido de carga en todas las muestras en base LDPE y EVA, tanto sólidas como espumadas, debido a la rigidez aportada por las partículas de ATH.

- □ La ausencia de compatibilizante supone en todos los casos una reducción de las propiedades mecánicas en comparación con las mismas muestras compatibilizadas, dando una idea de la importancia de una fuerte interfase entre carga mineral y polímero.
- □ La temperatura de flexión bajo carga (HDT) aumenta con el contenido de carga mineral en todas las muestras, siendo así los materiales con mejores propiedades ignífugas aquellos con una mayor estabilidad térmica.
- □ El paso de una estructura de celda cerrada a una de celda abierta (de las muestras con 40% de carga mineral a las de 60%) sólo supone una reducción de algunas propiedades en las muestras en base LDPE, como el módulo en flexión, y el módulo de almacenamiento medido en temperatura en DMTA. En estos ensayos la rigidez de las muestras PE60-1E está por debajo de las muestras PE40-1E.
- Medidas a compresión las espumas obtenidas mediante el proceso de espumación libre, presentan una reducción de sus propiedades (módulo de elasticidad, esfuerzo de fluencia y energía absorbida) respecto a las mismas muestras obtenidas mediante el proceso de espumación de moldeo por compresión mejorado, lo que es lógico teniendo en cuenta la peor estructura celular de los materiales.

Se ha comprobado para varios parámetros que la pérdida de propiedades por efecto de la espumación se ve compensada por el incremento de las mismas por efecto de la incorporación de carga mineral, de forma que se puede reducir la densidad del material manteniendo ciertas propiedades mecánicas y mejorando el comportamiento a la llama.

7.5. Propiedades retardantes de llama.

De las diversas técnicas mediante las que se ha evaluado la estabilidad térmica y propiedades retardantes de llama de las muestras se han deducido los siguientes resultados:

- □ El aumento en el contenido de hidróxido de aluminio (ATH) de las muestras con estructura celular da lugar a un aumento en la temperatura de descomposición de la base polimérica, calculada mediante análisis termogravimétrico. Además, las medidas de SDTA nos muestran que no sólo se retrasa esta descomposición, sino que a medida que aumenta la carga mineral retardante de llama también se reduce la exotermicidad de la reacción.
- Medidas en TGA/DTG/SDTA las muestras con 40% y 60% de carga mineral sólidas y espumadas, se ha observado, tanto para las muestras en base LDPE como EVA, que las muestras con estructura celular presentan una descomposición adelantada respecto a las muestras sólidas, a la vez que esta reacción es más exotérmica. La existencia de

una estructura celular precipita ligeramente las reacciones termo-oxidativas de la combustión, debido al aire contenido en las mismas. Además, esta reducción en las propiedades retardantes de llama es mayor en las muestras con 60% de carga mineral debido a su estructura de celdas interconectadas, que favorece la penetración de oxígeno y la liberación de gases combustibles.

- □ Los ensayos de cono calorimétrico han mostrado ciertas ventajas en el comportamiento de las muestras con estructura celular frente a las muestras sólidas. En primer lugar, el pico de la velocidad de liberación de calor (PHRR), que nos da una medida de la intensidad de un fuego, se reduce para las muestras espumadas. La duración del fuego también es menor en las espumas, debido a que la reducción de la densidad supone también una reducción de la carga de fuego (masa polimérica).
- Por otro lado, los tiempos de ignición, así como el instante en el que tiene lugar el pico de la curva HRR presenta una reducción en las muestras con estructura celular, lo que implica una combustión más rápida de estas muestras.
- ☐ También se han observado efectos de intumescencia en las muestras sólidas con agente espumante y sin carga mineral, lo que disminuye la intensidad del pico de la curva HRR.
- □ Los valores del índice de oxígeno (LOI) presentan una reducción en las muestras con estructura celular frente a las mismas muestras sólidas, tanto en base LDPE como en base EVA. El comportamiento en función del contenido de ATH es el esperado, con un incremento del LOI a medida que se incorpora el retardante de llama.

7.6. Materiales resultantes de la investigación y sus aplicaciones.

Los materiales resultantes de esta investigación y sus propiedades muestran una interesante comparativa entre las prestaciones que ofrecen los materiales de densidad reducida frente a materiales sólidos cuando añadimos altos contenidos de cargas minerales retardantes de llama.

Hemos querido centrarnos en este apartado en la comparación de un material sólido polimérico, sin carga mineral, cuyas aplicaciones cubren un amplio espectro en multitud de sectores, y un material espumado con una densidad reducida prácticamente a la mitad y con altas prestaciones de resistencia al fuego (materiales en base LDPE y EVA con 60% de hidróxido de aluminio).

En la figura 7.1 observamos un ejemplo numérico para un panel de 1000m² de superficie y 3 mm de espesor. Este volumen, en un sólido de polietileno tendría un coste de 2700€ (suponiendo un precio aproximado del PE de 1€/kg) y un peso alrededor de los 2700kg. Si queremos añadir carga mineral de modo que las propiedades de comportamiento al fuego

mejoren notablemente (60% de ATH), el coste del material se mantiene aproximadamente constante, sin embargo, dada la densidad de las cargas minerales, el peso de la estructura se incrementa hasta casi el doble del mismo material sin retardante de llama. Generar una estructura celular en estos materiales retardantes de llama supone reducir el coste en materiales a la mitad, además de la reducción del peso. Así pues, hemos creado un material que puede sustituir a los plásticos actualmente utilizados en multitud de aplicaciones, reduciendo el coste de las materias primas a la mitad, e incluso reduciendo el peso de los materiales basados sólo en polímero. Además, como ya se ha hecho hincapié en otros apartados, con las ventajas de la utilización de materiales no tóxicos para la salud y el medioambiente.

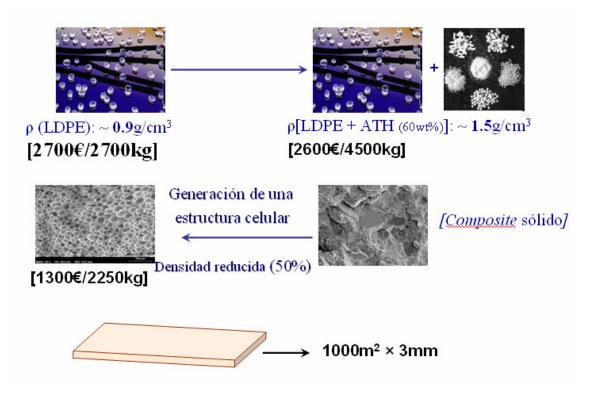


Figura 7.1. Comparativa en coste de materias primas y peso de un panel en sus formas de material sólido sin carga mineral, material sólido con retardantes de llama y material espumado retardante de llama.

Las tablas 7.1 y 7.2 comparan los resultados obtenidos para algunos parámetros relativos a las propiedades mecánicas y de resistencia al fuego de los materiales en base LDPE y EVA sólidos sin carga mineral, y espumados con un 60% de hidróxido de aluminio.

Todas las propiedades relativas al comportamiento al fuego (LOI, PHRR, tiempo de ignición, liberación total de calor) presentan una notable mejora cuando pasamos de los materiales sólidos sin cargas a los materiales con estructura celular espumados. En cuanto a las propiedades mecánicas:

- □ Los materiales en base LDPE presentan valores similares para el módulo de almacenamiento y el módulo de Young. Las reducciones más notables al pasar del material PE0-1 al PE60-1E se dan en la resistencia al impacto Charpy y la cantidad de energía absorbida. Algunas propiedades como la temperatura de flexión bajo carga observa un mejora en las muestras con estructura celular.
- □ Los materiales en base EVA presentan una reducción en el esfuerzo de fluencia. Sin embargo, el resto de las propiedades (módulos de almacenamiento, módulo de Young, dureza y energía absorbida) presentan un incremento en las muestras celulares con carga mineral respecto a las muestras sólidas sin carga.

Se deduce por tanto que se han creado unos materiales con multitud de potenciales aplicaciones, que suponen a su vez un ahorro en materias primas a partir de un nuevo proceso de fabricación, y pudiendo incluso acceder a nuevas prestaciones que requieren un buen comportamiento al fuego sin un aumento de la densidad del producto final y manteniendo muchas de sus propiedades mecánicas.

Material	LOI (%)	PHRR (kW/m²)	t _{ig} (s)	THR (MJ/m²)	E (MPa)	σ _f (MPa)
PE0-1	20	803.4	25	160.4	285.8	9.2
PE60- 1E	28	198.3	31	52.2	268.1	6.2
		Resistencia al				
Material	Energía absorbida	impacto (kJ/m²)	HDT (°C)	Dureza Shore (°)	E _{paralelo} (MPa)	E _{perpendicular} (MPa)
Material PE0-1	· ·	impacto		2 011 0 2 01		

Tabla 7.1.Comparativa de algunos parámetros relativos a las propiedades mecánicas y de resistencia al fuego de los materiales PEO-1 y PE6O-1E en base LDPE.

Material	LOI (%)	E (MPa)	σ _f (MPa)	Energía absorbida	Dureza Shore (°)	E _{paralelo} (MPa)	E _{perpendicular} (MPa)
E0-1	22	14.2	2.1	185.7	A82	9.8	8.9
E60-1E	31	20.0	1.1	257.0	A83.8	35.8	41.5

Tabla 7.2.Comparativa de algunos parámetros relativos a las propiedades mecánicas y de resistencia al fuego de los materiales E0-1 y E60-1E en base EVA.