Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Departamento de Física
de la Materia Condensada,
Cristalografía y Mineralogía

TESIS DOCTORAL:

APLICACIÓN DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS AL ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA POLIMÉRICA, PROPIEDADES TÉRMICAS Y DE EMISIÓN DE ESPUMAS DE BAJA DENSIDAD CON BASE POLIOLEFINA

Presentada por *Rosa Ana Campo Arnáiz* para
optar al grado de
doctor /ra por la **Universidad** de **Valladolid**

Dirigida por:
Miguel Ángel Rodríguez Pérez

A mis Padres

A M.A. Rodríguez

Agradecimientos.

Si por azar, lector, te acercas a estas páginas habrá sucedido algo extraordinario. ESTAS SON LAS COSAS QUE SE QUE SON DE VERDAD:

Pocas veces tiene uno la oportunidad de decirle a la gente lo que agradece, espero que lo sepáis antes de leer estas páginas. Siempre había soñado con la idea de escribir estas líneas, hace años lo veía tan lejos que nunca cogí un papel; sin embargo, desde hace meses varias hojas y post-it se han llenado de vosotros, de vosotros y de mi, de mi con vosotros.

Al Dr. Miguel Ángel Rodríguez Pérez, director de esta tesis y Director del Grupo de Materiales Celulares (CellMat), deseo agradecerle de manera muy especial su ayuda, atención y apoyo inestimable en el desarrollo de esta memoria, sin ti nada hubiera sido posible. La admiración y respeto que sentimos es común en todos los que hemos tenido y tenemos la gran fortuna de trabajar a tu lado.

Al Dr. José Antonio de Saja Sáez, Director del Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía, deseo agradecerle todas sus enseñanzas, en todos los ámbitos, su excelencia científica, su ejemplo y la oportunidad ofrecida de integrarme en su Departamento, así como todas las que fueron surgiendo con el tiempo.

Gracias a los dos por acogerme durante siete maravillosos años en FMC y por educarme en este mundo sin hipoteca. El alma de esta historia os pertenece, todo el mérito por las cosas buenas es vuestro.

Al Dr. Ricardo Aroca y a todo su equipo del Materials and Surface Science Group de la Universidad de Windsor (Canadá) quisiera agradecerles su buen recibimiento, su apoyo y toda la atención prestada durante mi estancia allí. Nunca olvidaré el primer día y la cena con Patty y contigo, Ricardo.

A la empresa Microcel S.A., y en especial al Dr. Fernando Hidalgo González, por el apoyo científico y económico durante la realización del proyecto "Comportamiento de emisión de espumas de poliolefina según un proceso de moldeo por compresión".

A la Dra. Mª Cruz García del Departamento de Física Macromolecular del Instituto de Estructura de la Materia perteneciente al CSIC por su disposición, ayuda y colaboración para realizar las medidas de Difracción de rayos-X en el Syncrotón de Grenoble (ESRF).

Del mismo modo, se desea agradecer también el apoyo del Ministerio de Ciencia y Tecnología a través del programa de Técnicos de Infraestructuras Científico-Tecnológicas, del que fui beneficiaria.

A los profesores Dr. Fernando Rull, Juan Jiménez y José Carlos Rodríguez-Cabello deseo agradecerles su disposición y ayuda para resolver todas mis dudas relacionadas con mis inicios en la Espectroscopía Raman. En especial, al Dr. Fernando Rull y todo su equipo, por su implicación en la realización de las primeras medidas experimentales de este trabajo y al Dr. Teodoro del Caño por su inestimable ayuda en los análisis de bandas iniciales. Del mismo modo, agradecer a la Dra. Sonia Villanueva y al resto del Equipo de Sensores, Alberto, Alfonso, Vicente, Constantin, etc. su implicación en mis inicios con el equipo de Cromatografía de Gases/ Espectroscopía de Masas. Por último, agradecer al Dr. Eusebio Solórzano todo el trabajo realizado para diseñar, fabricar y poner a punto el Test de Fogging, en medio de tantos equipos pendientes de pasar por sus expertas manos para quedar perfectos.

A la Dra. Blanca Calvo por ser mi guía en mis inicios, mi compañera a lo largo de los años y mi apoyo siempre, un terremoto de energía que puede con todo, mil gracias Blanca.

A mi gran Emi Andrés por tener siempre una solución para todo, ser tan amable y compañera, ayudarnos a relativizar y ser el alma diaria y constante, junto con Blanca, de este equipo.

A la inminente Dra. Cristina Sáiz por ser algo tan sencillo y complicado como mi amiga, por estar siempre pendiente y atenta, por las infinitas risas y la alegría que me ha dado en todos estos años, con lo bueno y lo malo.

Al Equipo Churri (Blanca, Emi, Cris), por darme presencias que siempre permanecen, pese a que el tiempo todo lo gobierna, hay instantes eternos, inamovibles e inolvidables. A Carmelo y Jesús, por unirse a nosotras y endulzar la caña de los viernes.

Al resto de compañeros de FMC, no quiero dejarme a nadie, somos tantos los que hemos ido pasando... a Manuel, por su carácter y compañía, a José Luis, por su inquietante charla, a Laura por su disponibilidad, a Oscar por su exquisito trato, a Toño por su confianza desde el principio, a Jorge, por su tranquilidad y amistad, a Julio por traer la paz al zulo, a Mónica por su dulzura y compañía, a Natalia, por su alegría, a Silvia por su calma, a Juan por sus increíbles rarezas, a Javi por su amabilidad y buen hacer, a Jaime por su calma y simpatía y a Josías, Alberto y Samuel por hacerme sentir aún parte de este gran y particular equipo.

Entre todos me habéis dado lo que jamás podré devolver, muchos años de inquietud y felicidad, la inquietud alimenta el alma, mientras que la felicidad la engaña.

A D. Javier A. Vázquez Sánchez y a D. David Rosa Ariza, Presidente y Director de Fábrica de ABN Pipe Systems, S.L.U., respectivamente, por acogerme en su equipo, ilusionarme con su proyecto, iniciarme en mi actual y apasionante trabajo, y darme esta

estupenda oportunidad. Ambos han sido dotados de grandes virtudes, genialidad, constancia, amabilidad y una increíble, casi sobrenatural, capacidad de trabajo.

A mis Padres, por darme vida, y después de eso darme todo lo demás, lo que soy, lo que fui, lo que tengo y lo que tendré y seré. Sin vosotros a mi lado, uno con increíble dulzura y comprensión y otro con gran firmeza y disciplina, nada habría sido posible. A mi pequeña Vero, por ser la dulce flor de la familia. A mis amigos de toda la vida y a mi familia, siempre cercana, pendiente y apoyándome.

A la Historia, por ser caprichosa, debo agradecerle la pequeña y gran presencia que actualmente llevo en mí. Contigo a nuestro lado este círculo se cerrará y volveremos para empezar una vida nueva. Gracias Luis y gracias a mi pequeño Iker, por cumplir mi sueño.

Índice General ..... **i**

CAPÍTULO 1. ..... ***3***
INTRODUCCIÓN.
Bibliografía ***12***

CAPÍTULO 2. ..... ***17***
REVISIÓN DE CONCEPTOS Y ESTADO DEL ARTE.

2.1. Los Materiales Celulares ***19***
2.1.1. Espumas de poliolefina 21
2.1.1.1. Morfología básica de las poliolefinas 22
2.1.1.2. Tecnología de espumado de las poliolefinas 22
A. Expansión a partir de nitrógeno gas 23
B. Moldeo por compresión 25
C. Proceso semicontinuo con entrecruzado por irradiación 28
2.1.1.3. Mercado y aplicaciones de las espumas de poliolefina 29

2.2. Revisión de Conceptos: Técnicas Espectroscópicas ***31***
2.2.1. Espectroscopía vibracional 31
2.2.1.1. Polietileno: Antecedentes del estudio del espectro IR y Raman 34
2.2.2. Cromatografía de Gases / Espectroscopía de Masas 39

2.3. Estado del Arte ***42***
2.3.1. Morfología polimérica: Espectroscopía Raman 42
2.3.1.1. Método de Ströbl-Hagedorn 43
2.3.1.2. Más allá del Método de Ströbl-Hagedorn: Aproximación de Lagarón 45
2.3.1.3. Estudio de la morfología polimérica 46
2.3.1.4. Estudio de la cristalinidad mediante diferentes técnicas 47
2.3.2. Propiedades radiativas: Coeficiente de extinción 49
2.3.2.1. Transferencia térmica: Cálculo de la conductividad en espumas 49
A. Convección en la fase gaseosa 50
B. Conducción a través de la fase gaseosa 50
C. Conducción a través de la fase sólida 50
D. Radiación térmica 51

2.3.2.2. Predicción del coeficiente de extinción: Modelo de Glicksman 52
2.3.2.3. Otras investigaciones de las propiedades radiativas y el coeficiente de extinción en espumas poliméricas.....54
2.3.3. Emisión de volátiles en materiales poliméricos.....54

Bibliografía 58

CAPÍTULO 3. 65
ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA DE ESPUMAS DE POLIOLEFINA MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA MICRO-RAMAN

3.1. Introducción al Estudio de la Morfología 67
3.1.1. Indicios para el análisis de la micro-morfología celular.....67
3.1.2. Investigación mediante espectroscopía micro-Raman de la morfología del polímero base.....69

3.2. Materiales 71

3.3. Dispositivos Experimentales de Caracterización 72
3.3.1. Caracterización previa de los materiales para el estudio espectroscópico 72
3.3.1.1. Densidad de las espumas y de las planchas sólidas.....72
3.3.1.2. Caracterización de los parámetros microscópicos a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM).....73
3.3.1.3. Análisis térmico mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).....73
3.3.1.4. Difracción de Rayos-X (WAXS) 74
3.3.2. Espectroscopía micro-Raman.....75
3.3.2.1. Dispositivo Experimental de Espectroscopía Micro-Raman: Configuración estándar.....75
3.3.2.2. Dispositivo Experimental de Espectroscopía Micro-Raman: Configuración polarizada 77
A. Calibración de los experimentos polarizados 78
B. Resumen de posibles configuraciones Raman.....79
3.3.2.3. Tratamiento de los espectros previo al análisis de resultados 79

3.4. Resultados.....82
3.4.1. Caracterización de la estructura celular 82

3.4.1.1. Tamaños de celda e isotropía.....82
3.3.1.2. Espesor de las paredes celulares y fracción de masa en las aristas.....83
3.4.2. Morfología polimérica.....84
3.4.2.1. Consideraciones previas: Análisis cualitativo.....84
3.4.2.2. Método de Ströbl-Hagedorn: Aplicación a espumas de poliolefina.....87
3.4.2.3. Homogeneidad de la morfología polimérica en una espuma.....88
A. Comparación entre espumas de diferentes materiales base.....93
B. Aplicación de Difracción de Rayos-X en configuración micro-foco.....96
C. Comparación con la plancha sólida.....98
D. Efecto de la composición química y la densidad de la espuma.....100
3.4.2.4. Estudio de la orientación molecular.....102
A. Orientación en aristas celulares.....103
B. Orientación en paredes y vértices celulares.....108
C. Comparación de los resultados de espumas con las planchas sólidas.....110
3.4.2.5. Estudio de la orientación (morfología polimérica) mediante el análisis de espectros micro-Raman polarizados.....112
3.4.3. Medida del índice de cristalinidad mediante distintas técnicas experimentales.....117
3.4.3.1. Índice de cristalinidad medido mediante DSC.....117
3.4.3.2. Índice de cristalinidad medido mediante WAXS.....118
3.4.3.3. Micro-Raman: Obtención de la cristalinidad "macroscópica": Procedimiento y resultados.....119
3.4.4. Comparación de los índices de cristalinidad suministrados por las distintas técnicas.....121
3.4.4.1. Índice de cristalinidad suministrado por WAXS vs DSC.....122
3.4.4.2. Índice de cristalinidad suministrado por WAXS, DSC vs Raman.....123

***3.5. Conclusiones*.....126**

***Bibliografía*.....132**

***CAPÍTULO 4.*.....137**
OBTENCIÓN DEL COEFICIENTE DE EXTINCIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA.

***4.1. Introducción*.....139**
4.1.1. Cálculo de la conductividad térmica en materiales espumados.....140

4.1.2. Objetivos.....141

4.2. Materiales 142

4.3. Medidas Experimentales.....144

4.3.1. Medida de la transmitancia. Obtención del coeficiente de extinción. Aplicación de la Ley de Lambert-Beer 144

4.3.1.1. Medida de la transmitancia en láminas delgadas de espuma.: Procedimiento.....144

4.3.1.2. Obtención del coeficiente de radiación espectral. Radiación térmica 146

4.3.1.3. Propiedades radiativas. Ecuación de Rosseland. Obtención del coeficiente de extinción.....148

4.3.2. Caracterización estructural y térmica: Técnicas experimentales básicas.....149

4.3.2.1. Medida de la densidad.....150

4.3.2.2. Caracterización de la estructura.....150

4.3.2.3. Medida de la conductividad 150

4.4. Discusión.....153

4.4.1. Modelo de Glicksman 153

4.4.2. Dependencias del coeficiente de extinción con los parámetros estructurales de una espuma.....155

4.4.3. Contribución del coeficiente de extinción a la conductividad por radiación 160

4.4.4. Contribución del coeficiente de extinción a la conductividad total...162

4.5. Conclusiones.....165

Bibliografía 168

CAPÍTULO 5. 171

EMISIÓN DE VOLÁTILES EN ESPUMAS DE POLIOLEFINA.

5.1. Introducción a la Emisión de Volátiles en Polímeros.....173

5.2. Emisión de Volátiles: Normativa, parámetros de estudio y objetivos de la investigación.....177

5.2.1. Normativa en la industria del automóvil sobre la emisión de

volátiles 177
5.2.2. Parámetros del estudio. Objetivos 179

5.3. Materiales 181
5.3.1. Elementos de la formulación, reacciones y productos de descomposición 181
5.3.1.1. Elementos de la formulación 181
A. Polímero base 181
B. Agente de entrecruzamiento o reticulado 182
C. Agente de espumado 183
5.3.2. Muestras y nomenclatura 185
5.3.2.1. Parámetros que se han variado en el proceso de espumado 186
5.3.2.2. Parámetros variados durante el post-procesado del material 187

5.4. Técnicas Experimentales para el Análisis de Volátiles 190
5.4.1. Cromatografía de Gases / Espectroscopía de Masas (GC/MS) 190
5.4.1.1. Fundamentos de la técnica GC/MS 190
5.4.1.2. Condiciones experimentales de medida 192
5.4.1.3. Otras consideraciones previas: Calibrado y patrón de medida 193
5.4.1.4. Obtención de la emisión de un material 195
5.4.2. Test de Fogging 195
5.4.2.1. Fundamentos del test de fogging 195
5.4.2.2. Condiciones experimentales: Medida de la parte condensable 196
5.4.3. Otras técnicas complementarias 198

5.5. Emisión de Volátiles: Resultados y Discusión 200
5.5.1. Paso previo: Identificación de los volátiles característicos mediante diferentes técnicas 200
5.5.1.1. Espuma estándar 200
5.5.1.2. Condiciones de análisis especiales aplicadas a la espuma estándar 204
5.5.1.3. Otras técnicas de identificación de volátiles 206
A. Análisis de depósitos de fogging mediante espectroscopía infrarroja 206
B. Análisis de los residuos de fogging mediante GC/MS 209
5.5.1.4. Otras técnicas complementarias 211
5.5.2. Parámetros relativos al material bajo estudio 211
5.5.2.1. Diferencias entre espuma estándar y granza de PE usada como materia prima 212

5.5.2.2. Diferencias a través del proceso de espumado: Preforma – preespuma - espuma....213
5.5.2.3. Diferencias entre materiales obtenidos mediante diferentes procesos de espumado....215
A. Resultados del test de GC/MS....215
B. Resultados del test de fogging....216
5.5.2.4. Diferencias debidas al corte de las muestras: Rebanado o bloque....217
A. Resultados del test de GC/MS....217
B. Resultados del test de fogging....218
5.5.2.5. Efecto del número de plancha de espuma....219
A. Resultados del test de GC/MS....220
B. Resultados del test de fogging....221
5.5.2.6. Efecto de la densidad en los bloques....222
A. Resultados del test de GC/MS y fogging....223
5.5.2.7. Resumen de los resultados de la muestra estándar....223
5.5.3. Efecto de los parámetros del proceso de espumado....224
5.5.3.1. Efecto de la temperatura de fase II....226
A. Resultados del test de GC/MS....227
B. Resultados del test de fogging....228
5.5.3.2. Efecto del tiempo de proceso de espumado....229
A. Efecto conjunto del tiempo y la temperatura de procesado....229
B. Efecto conjunto del tiempo de procesado y el contenido de agente espumante....230
5.5.3.3. Efecto del Contenido de Agente Espumante y del Espesor de Piel Rebanada....232
A. Resultados del test de GC/MS....232
B. Resultados del test de fogging....234
5.5.3.4. Efecto del tipo de expansión: estándar o libre....235
A. Resultados del test de GC/MS....235
B. Resultados del test de fogging....236
5.5.4. Efecto de los parámetros post-proceso....237
5.5.4.1. Efecto del tiempo transcurrido desde fabricación....237
A. Resultados del test de GC/MS....237
B. Resultados del test de fogging....239
5.5.4.2. Efecto de los tratamientos térmicos....240
A. Resultados del test de GC/MS....242
B. Resultados del test de fogging....245
5.5.4.3. Efecto del termoconformado....249
A. Resultados del test de GC/MS....249

B. Resultados del test de fogging 250
C. Resultados del test de olor 251
5.5.4.4. Efecto de la ventilación 252
A. Resultados del test de GC/MS 253
B. Resultados del test de fogging 254

5.6. Aplicación real del estudio al cumplimiento de la normativa de automoción para espumas de poliolefina fabricadas por moldeo por compresión 256
5.6.1. Fase preliminar 256
5.6.2. Segunda Fase: Desarrollo del proyecto 257
5.6.3. Tercera fase: Muestra óptima de confirmación 258

5.7. Conclusiones 262
5.7.1. Conclusiones desde el punto de vista del estudio científico 262
5.7.2. Conclusiones desde el punto de vista de la aplicación real 264

Bibliografía 268

CAPÍTULO 6. 271
CONCLUSIONES FINALES

ANEXO A. 281
ÍNDICE DE ABREVIATURAS

ANEXO B. 289
ÍNDICE DE NOMENCLATURA

Capítulo 1

Introducción.

El uso de materiales celulares está actualmente generalizado a multitud de sectores. Al servicio de la automoción, el embalaje, la industria alimentaria, la construcción, el ocio, el deporte y un largo etcétera, se han ido diseñando productos específicos y a la carta que cumplieran los requisitos propios de cada aplicación [1].

Los materiales celulares poliméricos están constituidos por dos fases, una de ellas un sólido macromolecular, y la otra un gas, formando estructuras complejas, de celda abierta o cerrada, que rellenan todo el espacio tridimensional.

Un aspecto importante a tener en cuenta en esta área es que el estudio científico de este tipo de materiales no ha sido realizado con la profundidad que se ha alcanzado para los polímeros sólidos. Este hecho, junto con el indudable interés industrial de estos materiales, dio lugar a la formación en 1999 del que actualmente se denomina Laboratorio de Materiales Celulares (CellMat) del Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid. El objetivo fundamental de este grupo de investigación es desentrañar la complicada relación entre los cuatro pilares básicos en el estudio de los materiales celulares: Fabricación – Estructura – Propiedades – Aplicaciones.

Puesto que esta memoria cierra un ciclo en la caracterización de la estructura y propiedades de un tipo específico de materiales celulares, denominados espumas de poliolefina (basados en polietileno, polipropileno y copolímeros de éstos), es interesante de cara a centrar el estudio, realizar una breve recopilación de los trabajos previos realizados en CellMat en este campo. La primera investigación en este campo la inició el hoy catedrático y director de esta tesis Dr. Miguel Ángel Rodríguez-Pérez en 1995, con el estudio, en su tesis doctoral, de las propiedades térmicas y mecánicas de espumas procedentes de la empresa *Sekisui ALVEO BV* (Roermond, Holanda) [2], fabricadas en un proceso semicontinuo que emplea reticulación física y agentes espumantes químicos, bajo la dirección del catedrático y director del departamento Dr. José Antonio de Saja Sáez. De esta y otras investigaciones complementarias surgieron numerosas publicaciones [3-14] y dada la sequía bibliográfica existente en este campo se decidió continuar con el estudio de las espumas poliméricas de celda cerrada en colaboración con importantes empresas del sector.

Bajo la dirección del Dr. José Antonio de Saja Sáez y el Dr. Miguel Ángel Rodríguez-Pérez fue ampliándose el conocimiento de los materiales espumados mediante consecutivas tesis doctorales. Así en el año 2000, el Dr. Ovidio Almanza continúo el estudio de las propiedades térmicas y mecánicas de espumas en base polietileno procedentes de la compañía *Zotefoams* (Croydon, UK) [15], fabricadas mediante disolución de nitrógeno gas sobre planchas reticuladas químicamente. El Dr. Luis O. Arcos y Rábago presentó en 2002 el estudio de materiales espumados

procedentes de un proceso de moldeo por compresión [16], fabricados por la empresa *Microcel, S.A.* (Burgos, España). En este método de fabricación ahondaron las siguientes líneas de investigación seguidas por el grupo con las tesis doctorales, en 2004 y 2006, del Dr. José Luis Ruiz [17] y el Dr. Jorge Ignacio González [18], en el estudio de las propiedades de impacto y fluencia, y el efecto de los tratamientos térmicos sobre la estructura y propiedades, respectivamente. Paralelamente en 2007, la Dra. Mónica Álvarez [19] presentó su estudio de las propiedades térmicas, mecánicas y acústicas de espumas de celda abierta fabricadas por *Sanwa Kako Co. Ltda.* (Kyoto, Japón), mediante la tecnología de moldeo por compresión con un proceso posterior de apertura de celdas. Por último, en 2008, el Dr. Fernando Hidalgo presentó su estudio de optimización de los parámetros del proceso de moldeo por compresión [20] en espumas procedentes de *Microcel S.A.*

Todos los estudios anteriores y su seguimiento en el tiempo dieron fruto a numerosas publicaciones [21-60], así como a investigaciones aún en desarrollo [61-75].

Todas las espumas presentes en las investigaciones anteriores, de distintas procedencias industriales (Alveo, Zotefoams, Microcel, Sanwa Kako) han sido investigadas, de un modo u otro, en la presente memoria, aunando diferentes métodos de fabricación, estructura, propiedades y aplicaciones.

Los estudios anteriores permitieron a CellMat alcanzar un elevado grado de compresión de la relación estructura-propiedades en materiales celulares en base poliolefina, sin embargo, algunos aspectos importantes no se habían abordado previamente, ni por el grupo CellMat ni en bibliografía presentada por otros laboratorios. Estos aspectos fueron propuestos como punto de partida para esta investigación, en particular, se describen a continuación los puntos fundamentales, basados en el estudio de la estructura y en la obtención de ciertas propiedades:

- Análisis detallado de la morfología del polímero en las paredes, aristas y vértices celulares en espumas de poliolefina.
- Análisis detallado de la transmisión del calor por radiación en espumas de poliolefina, mediante el estudio del coeficiente de extinción.
- Además, y como consecuencia de los requerimientos industriales de la empresa *Microcel S.A.*, se incluyó en el trabajo de tesis doctoral, el estudio detallado de la emisión de volátiles en este tipo de materiales.

La realización de esta investigación ha precisado del uso de técnicas experimentales muy poco utilizadas previamente en el estudio de estos materiales, como la *espectroscopía micro-Raman* para el primer estudio, la *espectroscopía infrarroja* (FTIR) para el segundo y la *cromatografía de gases / espectroscopía de masas* (GC/MS)

y las medidas del *test de fogging* para el tercero. La puesta a punto, aplicación e interpretación de los resultados de estás técnicas de análisis para este tipo de materiales, es uno de los aspectos clave de esta investigación.

A continuación, se explica con más detalle algunas de las áreas fundamentales analizadas en cada capítulo de esta tesis.

En el Capítulo 2 se presenta una breve revisión de conceptos en el área de las espumas poliméricas, así como el estado del arte de las investigaciones espectroscópicas en este área. Estas técnicas incluyen la espectroscopía infrarroja, la espectroscopía Raman y algunas técnicas complementarias. Por otro lado, también se incluirán los aspectos teóricos relacionados con la Cromatografía de Gases/Espectroscopía de Masas (GC/MS) y el Test de Fogging para el estudio de la emisión de compuestos volátiles en estos materiales.

En el Capítulo 3, se describe la utilización de la espectroscopía Raman, en diferentes configuraciones (micro Raman, polarizada y no polarizada), para el estudio de la morfología de materiales procesados por medio de disolución de nitrógeno gas, (*Zotefoams*) permitiendo obtener importantes resultados sobre la orientación cristalina, debida al proceso de fabricación y a la no homogeneidad de la morfología polimérica en este tipo de materiales en los diferentes elementos estructurales de una espuma (aristas, vértices y paredes celulares).

Este análisis se ha completado con medidas de Difracción de rayos-X en la línea 11 del Syncrotón de Grenoble (ESRF). Por otro lado, se presentan resultados de otros métodos de análisis para el estudio del índice de cristalinidad (calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos X) que serán comparadas con los obtenidos por medio de espectroscopía Raman empleando distintas aproximaciones teóricas. Actualmente, esta comparación entre técnicas es una discusión abierta y de gran controversia en el estudio de los materiales plásticos no espumados.

Las medidas de espectroscopia se realizaron inicialmente en el *Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía* con la colaboración y soporte del Catedrático Dr. Fernando Rull. Posteriormente, los experimentos se realizaron gracias a la amable invitación del Catedrático Dr. Ricardo Aroca a su grupo *Materials and Surface Science* de la *Universidad de Windsor (Canadá), e*n sendas estancias del Dr. Miguel Ángel Rodríguez-Pérez y de la que escribe esta memoria.

En el Capítulo 4 se estudia de manera detallada la transferencia térmica en polímeros celulares en base polietileno, propiedad de alto valor añadido en productos cuya aplicación final está relacionada con sus características aislantes, de absorción y protección. Este estudio fue motivado por las investigaciones de memorias precedentes de tesis doctoral. Para ello se eligió, en primer lugar, la *Espectroscopía Infrarroja* (FTIR),

como técnica capaz de proporcionar información del término de transferencia térmica por radiación, a través de la determinación del coeficiente de extinción. Esta técnica no había sido empleada en profundidad en el análisis de estos materiales espumados en estudios anteriores.

Como se explicará con detalle en el Capítulo 4, existen diferentes contribuciones aditivas a la transferencia total de calor en un material celular de baja densidad. Una de ellas, el término de transferencia térmica por *radiación*, se determinaba hasta el momento por diferencia entre valores teóricos y experimentales [4], una vez evaluadas la contribución total y los términos debidos a la *conducción* y *convección,* o bien mediante ecuaciones teóricas [24]. A partir de técnicas de espectroscopía infrarroja en modo transmisión, es posible realizar un estudio del término de radiación, pudiendo determinar esta contribución de manera experimental a través de la medida del coeficiente de extinción y comparar los resultados obtenidos con los distintos métodos de modelización. El estudio de las propiedades radiativas, en concreto la determinación del parámetro *coeficiente de extinción*, es novedoso en el área de las espumas poliméricas en base poliolefina, hecho que alentó el inicio de esta investigación.

Una vez determinado experimentalmente el *coeficiente de extinción,* se analizará su correlación con los parámetros estructurales de materiales fabricados mediante moldeo por compresión (*Microcel S.A.*) y disolución de nitrógeno gas (*Zotefoams*). Por último, se podrá determinar la transferencia radiativa y la transferencia total, pudiendo comparar estas predicciones con los distintos modelos existentes.

El análisis previo mediante espectroscopía infrarroja permitió familiarizarse con los distintos modos de medida (transmisión, reflectancia total atenuada, etc.) y con las posibilidades de la técnica para el estudio de la morfología polimérica de los materiales espumados.

Como último bloque de investigación, en el Capítulo 5, se nos propuso realizar un proyecto de aplicación industrial de dos años de duración para la empresa *Microcel S.A.* con el objetivo de disminuir la emisión de volátiles en los materiales fabricados en su proceso, aspecto de vital importancia para la posible aplicación de estas espumas en el sector de la automoción. Para ello, fue necesario diseñar métodos específicos de medida (test de Fogging) o adaptar los existentes (GC/MS) y determinar cuales eran los factores con mayor influencia en las altas emisiones en estos materiales. El diseño del equipo para realizar el test de Fogging fue implementado de manera completa en el Grupo de Materiales Celulares.

Estas espumas, manufacturadas mediante moldeo por compresión, fueron comparadas con materiales de menores emisiones y que provenían de otros procesos industriales (Alveo y Zotefoams) de cara a optimizar su comportamiento emisivo

actuando sobre diferentes parámetros, durante el proceso de fabricación o mediante tratamientos térmicos de manera posterior al proceso.

Finalmente, en el Capítulo 6, se recogerán las conclusiones fundamentales de la investigación.

Los dos principales objetivos de los diferentes estudios realizados en esta memoria se podrían resumir en los siguientes puntos:

- *Puesta a punto de las técnicas experimentales de caracterización (FTIR, micro-Raman, GC/MS y ensayos de Fogging), no usadas habitualmente en el estudio de espumas de poliolefina de baja densidad, para el análisis y obtención de información difícilmente accesible por otras metodologías en estos materiales.*
- *Desentrañar la relación entre los parámetros de fabricación, estructura de los polímeros espumados y sus distintas propiedades en tres áreas diferentes: morfología del polímero base, aislamiento térmico y emisión de volátiles.*

Por capítulos y bloque de estudio, estos objetivos generales se pueden dividir en los siguientes objetivos particulares:

- Identificar las diferencias morfológicas entre los diferentes elementos de la estructura celular mediante el análisis micro-Raman.
- Interpretar los resultados en términos de la orientación molecular en la microestructura de una espuma polimérica.
- Verificar estos resultados implementando experimentos con radiación Raman polarizada y, adicionalmente, con Difracción de Rayos-X.
- Obtener mediante diferentes técnicas experimentales el índice de cristalinidad de las espumas analizadas. Interpretar estos resultados para los distintos métodos de ensayo.
- Obtener experimentalmente el coeficiente de extinción de espumas procedentes de distintas rutas de fabricación.
- Establecer las dependencias del coeficiente de extinción con los parámetros que definen la estructura celular, de modo que se identifiquen los de mayor influencia en la modificación de las propiedades de aislamiento.
- Realizar un estudio comparativo de los modelos existentes en la predicción de los diferentes términos aditivos de transferencia térmica y conductividad en materiales poliméricos celulares.

- Identificar la correlación entre los modelos teóricos y experimentales en la determinación de las propiedades radiativas de espumas en base poliolefina.
- Identificar los componentes volátiles de influencia y su procedencia, en el estudio de las propiedades de emisión de espumas procedentes de moldeo por compresión.
- Establecer las diferencias en la emisión en las distintas fases del proceso de espumado. Así como la influencia del corte, número de plancha, densidad y su comparación con otros procesos de fabricación.
- Identificar los parámetros del proceso de influencia en el nivel de emisiones mediante el estudio de las temperaturas de proceso, la duración, el contenido de espumante y el tipo de expansión.
- Analizar los parámetros post-proceso: tiempo desde fabricación, tratamientos térmicos, termoconformado y ventilación, de modo que se identifiquen aquellos que minimizan el nivel de emisión.
- En definitiva, seleccionar condiciones de fabricación y uso que posibiliten la utilización de estos materiales, disminuyendo su emisión a niveles inferiores que los permitidos por la normativa en el sector de la automoción.

Dado que un objetivo importante de esta memoria de tesis doctoral es la aplicación de distintas técnicas experimentales, se recogen en la Tabla 1.1, los 15 dispositivos empleados para el estudio y obtención de las diferentes propiedades de los materiales empleados en esta investigación, en orden de aparición.

Tabla 1.1. Técnicas experimentales empleadas en esta investigación.

Técnica	**Descripción del parámetro obtenido**	**Capítulo**
Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)	*Cristalinidad* $(1-\lambda)_{DSC}$	3
	Temperatura de fusión (T_m)	3
Difractómetro de Rayos-X (DRX-WAXS)	*Cristalinidad* $(1-\lambda)_{WAXS}$	3
Espectrómetro Raman (R)	*Huella microscópica de los materiales*	3
Espectrómetro micro-Raman (m-R) polarizado y no polarizado	*Estudio de la orientación molecular*	3
Difracción de Rayos-X en configuración microfoco	*Cristalinidad* $(1-\lambda)_{m\text{-}DRX}$ *en elementos celulares*	3
Balanza de precisión	*Densidad de espuma-plancha* $(\rho_{f,s})$	3 y 4
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	*Tamaño celular* (ϕ)	3 y 4
	Anisotropía (AR)	3 y 4
	Espesor de pared (δ)	3 y 4
	Fracción masa en las aristas (f_e)	3 y 4
Espectroscopía Infrarroja en modo transmitancia (FTIR-T)	*Coeficiente de extinción (K)*	4
Conductivímetro (método estacionario)	*Conductividad espuma* (λ_f)	4
Conductivímetro (método transitorio)	*Conductividad plancha* (λ_s)	4
Cromatógrafo de Gases/Espectrómetro de Masas en modo head-space (GC/MS-HS)	*Emisiones volátiles*	5
Dispositivo Test de Fogging	*Contenido de fogging*	5
Dispositivo Test de Olor	*Olor subjetivo*	5
Espectroscopía Infrarroja en modo Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)	*Identificación de volátiles*	5

BIBLIOGRAFÍA

[1]. Business Communications Company 2004 Inc RP-120X Polymeric Foams - Updated Edition, USA.

[2]. Rodríguez-Pérez, M.A. *Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de Poliolefinas*, Tesis Doctoral (1998).

[3]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Rodríguez-Llorente, S.; De Saja, J.A. *Polymer Engineering Science 37(6)*, 959-966 (1997).

[4]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Alonso, O.; Souto J.; De Saja, J.A. *Polymer Testing 16*, 287-298 (1997).

[5]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Díez-Gutiérrez, S.; De Saja, J.A. *Polymer Eng. & Sci 38*, 831-838 (1998).

[6]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Alonso, O.; Duijsens, A.; De Saja, J.A. *J. Appli. Polymer Sci. 36*, 2587-2596 (1998).

[7]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Duijsens, A.; De Saja, J.A., *J. Appli. Polymer Sci.* 68, 1237-1244 (1998).

[8]. Velasco, J.I.; Martínez, A.B.; Arencón, R.; Rodríguez-Pérez, M.A.; J.A. de Saja. *Anales de Ing. Mecánica 2*, 639-644 (1998).

[9]. Velasco, J.I.; Martínez, A.B.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *J. Mat. Sci. 34*, 431-438 (1999).

[10]. Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A., *Cellular Polymers 18*, 1-20 (1999).

[11]. Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *Revista de Plásticos Modernos 77*, 517-528 (1999).

[12]. Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *Revista de Plásticos Modernos 78*, 550-558 (1999).

[13]. Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *Polymer Testing 19*, 831-848 (1999).

[14]. Rodríguez-Pérez, M.A. Advances in Polymer Sci. 184, 97-126 (2005).

[15]. Almanza, O. *Caracterización y Modelización de las Propiedades Térmicas y Mecánicas en Espumas de Poliolefinas*, Tesis Doctoral (2000).

[16]. Árcos y Rábago, L.O. *Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de Poliolefinas Fabricadas en un Proceso de Moldeo por Compresión*, Tesis Doctoral (2002).

[17]. Ruiz Herrero, J.L. *Impacto y Fluencia de Espumas con base Polietileno*, Tesis Doctoral (2004).

[18]. González-Peña, J.I. *Efecto de los Tratamientos Térmicos en Bloques de Espuma de Polietileno de Baja Densidad mediante Moldeo por Compresión*, Tesis Doctoral (2006).

[19]. Álvarez Lainez, M. *Propiedades Térmicas, Mecánicas y Acústicas de Espumas de Poliolefina de Celda Abierta*, Tesis Doctoral (2007).

[20]. Hidalgo González, F. *Diseño Optimizado de los Parámetros de Proceso de Fabricación de Espuma de Poliolefina Reticulada mediante Moldeo por Compresión*, Tesis Doctoral (2008).

[21]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Almanza, O.; De Saja, J.A. *J. Appli. Polymer Sci. 73*, 2825-2835 (1999).

[22]. Almanza, O.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *Cellular Polymers 18(6),* 385-401 (1999).

[23]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Velasco, J.I.; Arencón, D.; Almanza, O.; De Saja, J.A. *J. Appli. Polymer Sci 75*, 156-166 (2000).

[24]. Almanza, O.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *J. Polymer Sci (B) 38*, 993-1004 (2000).

[25]. Velasco, J.I.; Martínez, A.B.; Arencón, D.;ALmanza, O.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *Cellular Polymers 19 (2),* 115-133 (2000).

[26]. Martínez-Díez, J.A.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A.; Árcos y Rábago, L.O.; Almanza, O. *J. of Cellular Plastics 37*, 21-42 (2001).

[27]. Almanza, O.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. Polymer 42, 7117-7126 (2001).

[28]. Almanza, O.; Árcos y Rábago, L.O.; Rodríguez-Pérez, M.A.; González, A.; De Saja, J.A. *J. Macromol. Sci. Phys. B 40*, 603-613 (2001).

[29]. Martínez-Díez, J.A.; Calvo-Cabezón, B.; Rodríguez-Pérez, M.A.; González, A.; De Saja, J.A. *Process Control and Quality 11*, 515-529 (2001).
[30]. Mills, N.J.; Rodríguez-Pérez, M.A.; *Cellular Polymers 20(2),* 79-100 (2001).
[31]. Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A., *J. Macromol. Sci. Phys. B* 41, 761-775 (2002).
[32]. Rodríguez-Pérez, M.A.; González-Peña, J.I.; Witten, N.; De Saja, J.A. *Cellular Polymers 21,* 165-194 (2002).
[33]. Landete-Ruíz, M.D.; Martínez-Díez, J.A.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A.; Martín-Martínez, J.M. *J. Adhesion Sci. Technol. 16(8),* 1073-1101 (2002).
[34]. Rodríguez-Pérez, M.A.; *Cellular Polymers 21(2),* 117-136 (2002).
[35]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Árcos y Rábago, L.O.; González, A.; De Saja, J.A. *Polymer Testing 22,* 63-76 (2003).
[36]. Almanza, O.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *J. Polymer Sci. (B) 42,* 1226-1234 (2004).
[37]. Almanza, O.; Masso-Moreu, Y.; Mills, N.J.; Rodríguez-Pérez, M.A. *J. Polymer Sc. (B) 42,* 3741 (2004).
[38]. ALmanza, O.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *Polymer International 53,* 2038-2044 (2004).
[39]. Ruiz-Herrero, J.L; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *Materials Science Forum 480-481,* 513-518 (2005).
[40]. Almanza, O.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Chernev, B.; De Saja, J.A.; Zipper, P. *European Polymer Journal 41,* 599-609 (2005).
[41]. Rodríguez-Pérez, M.A.; *Advances in Polymer Science 184,* 87-126 (2005).
[42]. Ruíz-Herrero, J.L; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *Polymer 46,* 3105-3110 (2005).
[43]. Ruíz-Herrero, J.L; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *Polymer Testing 24,* 641-647(2005).
[44]. Ruíz-Herrero, J.L; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *J. Appli. Polym. Sci 99*, 2204-2210 (2005).
[45]. Ruíz-Herrero, J.L; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *Cellular Polymers 24*, 329-346 (I) (2005).
[46]. Ruíz-Herrero, J.L; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *Cellular Polymers 24*, 329-346 (II) (2005).
[47]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Ruiz-Herrero, J-L.; Solórzano, E.; De Saja, J.A. *Cellular Polymers 25,* 221-236 (2006).
[48]. Rodríguez-Pérez, M.A.; González-Peña, J.I.; De Saja, J.A. *European Polymer Journal 43,* 4474-4485 (2007).
[49]. Álvarez-Lainez, M.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *J. of Polymer Sci.: Polymer Physics 46,* 212-221 (2008).
[50]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Almanza, O.M Ruiz-Herrero, J.L.; De Saja, J.A. *Cellular Polymers 27,* 179-200 (2008).
[51]. Verdejo, R.; Barroso-Bujans, F.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A.; Arroyo, M.; López-Machado, M.A. *J. of Materials Chemistry 18,* 3933-3939 (2008).
[52]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Álvarez-Lainez, M.; De Saja, J.A. *J. of Appli. Polymer Sci. 114,* 1176-1186 (2009).
[53]. Verdejo, R.; Stämpfli, R.; Álvarez-Lainez, M.; Mourad, S.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Brühwiler, P.A.; Shaffer, M. *Composites Sci. & Technology 69,* 1564-1569 (2009).
[54]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Hidalgo, F.; Solórzano, E.; De Saja, J.A. *Polymer Testing 28*, 188-195 (2009).
[55]. Rodríguez-Pérez, M.A.; González-Peña, J.I.; De Saja, J.A. *Polymer International. 58,* 620-629 (2009).
[56]. Álvarez, P.; Mendizábal, A.; Petite, M.M.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Echevarría, A. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech 40,* 126-132 (2009).
[57]. Solórzano, E.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Lázaro, J.; De Saja, J.A. *Advanced Engineering materials 11,* 818-824 (2009).
[58]. Román-Lorza, S.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *Cellular Polymers 28,* 249-268 (2009).
[59]. Román-Lorza, S.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Zurro, J.; De Saja, J.A. *J. of Cellular Plastics 46,* 259-279 (2010).

[60]. Antunes, M.; Velasco, J.I.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Martínez, A.B.; De Saja, J.A. *Advanced Engineering, Materials 11,* 811-817 (2009).
[61]. Campo-Arnáiz, R.A.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Calvo-Cabezón, B.; De Saja, J.A. *J. of Polymer Sci. B Polymer Physics 43,* 1608-1617 (2005).
[62]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Campo-Arnáiz, R.A.; Aroca, R.; De Saja, J.A. *Polymer 46*, 12093-12112 (2005).
[63]. Velasco, J.I.; Antunes, M.; Ayyad, O.; Sáiz-Arroyo, C.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Hidalgo, F.; De Saja, J.A. *J. of Appli. Polymer Sci.* 105, 1658-1667 (2007).
[64]. Sáiz-Arroyo, C.; Wang, Y.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Alves, N.M.; Mano, J.F. *J. of Appli. Polymer Sci. 105,* 3860-3864 (2007).
[65]. Velasco, J.I.; Antunes, M.; Ayyad, O.; López-Cuesta, J.M.; Gaudon, P.; Sáiz-Arroyo, C.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *Polymer 48,* 2098-2108 (2007).
[66]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Lobos, J.; Pérez Muñoz, C.A.; De Saja, J.A. *Cellular Polymers 27,* 327-342 (2008).
[67]. Verdejo, R.; Sáiz-Arroyo, C.; Carretero-González, C.; Barroso-Bujans, F.; Rodríguez-Pérez, M.A.; López-Machado, M.A. *European Polymer J. 44,* 2790-2797 (2008).
[68]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Lobos, J.; Pérez Muñoz, C.A.; De Saja, J.A. *J. of Cellular Plastics 45,* 389-403 (2009).
[69]. Escudero, J.; Solórzano, E.; Rodríguez-Pérez, M.A.; García-Moreno, F.; De Saja, J.A. *Cellular Polymers 28,* 289-302 (2009).
[70]. Lobos, J.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Del Carpio, M.A.; De Saja, J.A. *Materials Science Forum 620-622,* 781-784 (2009).
[71]. Antunes, M.; Realinho, V.; Martínez, A.B.; Solórzano, E.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Velasco, J.I. *Heat Deffect and Difussion forum 297,* 990-995 (2010).
[72]. Antunes, M.; Realinho, V.; Solórzano, E.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A.; Velasco, J.I. *Heat Deffect and difussion forum 297,* 996-1001 (2010).
[73]. Reglero, J.A.; Dumon, M.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A.; González, L. *Production Polymer International 60,* 146-152 (2011).
[74]. Solórzano, E.; Antunes, M.; Sáiz-Arroyo, C.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Velasco, J.I.; De Saja, J.A. *J. of Applied Polymer Science,* in press 2011.
[75]. Reglero, J.A.; Pinto, J.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Dumond, M. *Macromolecular Materials and Enginnering,* in press 2011.

Capítulo 2

Revisión de Conceptos y Estado del Arte.

2.1. Los Materiales Celulares.....19
2.1.1. Espumas de poliolefina.....21
2.1.1.1. Morfología básica de las poliolefinas 22
2.1.1.2. Tecnología de espumado de las poliolefinas.....22
2.1.1.3. Mercado y aplicaciones de las espumas de poliolefina.....29
2.2. Revisión de Conceptos: Técnicas Espectroscópicas.....31
2.2.1. Espectroscopía vibracional.....31
2.2.1.1. Polietileno: Antecedentes del estudio del espectro IR y Raman 34
2.2.2. Cromatografía de Gases / Espectroscopía de Masas 39
2.3. Estado del Arte.....42
2.3.1. Morfología polimérica: Espectroscopía Raman 42
2.3.1.1. Método de Ströbl-Hagedorn.....43
2.3.1.2. Más allá del Método de Ströbl-Hagedorn: Aproximación de Lagarón 45
2.3.1.3. Estudio de la morfología polimérica 46
2.3.1.4. Estudio de la cristalinidad mediante diferentes técnicas.....47
2.3.2. Propiedades radiativas: Coeficiente de extinción 49
2.3.2.1. Transferencia térmica: Cálculo de la conductividad en espumas 49
2.3.2.2. Predicción del coeficiente de extinción: Modelo de Glicksman 52
2.3.2.3. Otras investigaciones de las propiedades radiativas y el coeficiente de extinción en espumas poliméricas.....54
2.3.3. Emisión de volátiles en materiales poliméricos.....54
Bibliografía 58

En este capítulo se presentarán las características fundamentales de los materiales celulares objeto del estudio. En particular, se revisan aspectos relativos a su estructura, propiedades, principales tecnologías de fabricación y aplicaciones. Además, se analizarán los conceptos básicos de las técnicas espectroscópicas, tipos, antecedentes en el estudio del polietileno y asignaciones de bandas en espectroscopía infrarroja y Raman. Adicionalmente, se presentarán las bases de la técnica Cromatografía de Gases / Espectroscopía de masas (GC/MS).

En el último apartado, se describe el estado del arte de cada uno de los bloques de investigación abordados en esta tesis, es decir, el estudio mediante espectroscopía micro-Raman de la morfología celular en espumas, el análisis del coeficiente de extinción y las propiedades radiativas en espumas de polietileno y el análisis de las emisiones de espumas mediante GC/MS.

2.1. LOS MATERIALES CELULARES.

Los materiales celulares son materiales compuestos formados por dos fases. En ellos una fase gaseosa se ha dispersado en una fase sólida continua [1-12]. Particularmente, una espuma es un material celular que se ha generado en un proceso en el que se parte de una matriz en estado fundido o líquido.

Actualmente es posible espumar un gran conjunto de materiales, de hecho existen tecnologías para fabricar materiales celulares partiendo de: polímeros, metales, cerámicas, etc.

Principalmente, es posible clasificar las espumas poliméricas atendiendo a dos criterios:

- La *matriz polimérica*, es decir, el polímero base que compone la fase sólida. En este estudio la matriz empleada es un termoplástico tipo poliolefina, familia que comprende los polímeros formados por unidades básicas de etileno y propeno.

- El *tipo de celda*, es decir, si la celda es abierta o cerrada. Se dice que la celda es abierta cuando las fases sólida y gaseosa forman un continuo a través de toda la estructura. Por el contrario, la celda es cerrada, si existe una fase sólida continua que encierra a la fase gaseosa discontinua. En la Figura 2.1.1. se ilustran ejemplos típicos de ambos tipos de estructura.

Existen muchas investigaciones en espumas de celda cerrada que relacionan estructura y propiedades [1, 2, 4, 7-19]. En general, las propiedades de una espuma dependen de la composición química, la densidad, la morfología polimérica y el tipo de gas que compone la fase gaseosa.

De todas ellas, la estructura y morfología celular son las menos investigadas. Diferentes autores [2, 4, 8, 14-21] han desarrollado modelos teóricos útiles para su aplicación en la descripción de las propiedades térmicas y mecánicas de las espumas de celda cerrada.

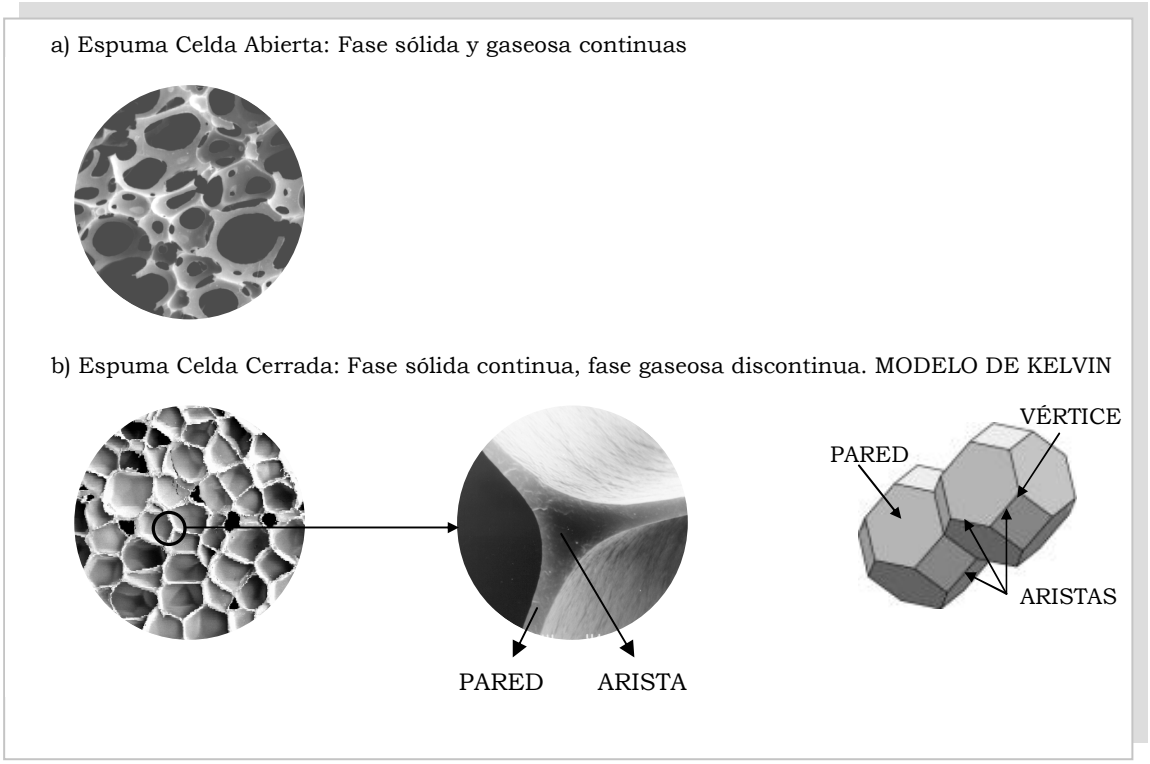


Figura 2.1.1. Tipos de celda y sus elementos estructurales.

Un aspecto importante de la morfología es la estructura de las celdas de una espuma. Habitualmente, para facilitar el estudio de la microestructura se utilizan diferentes modelos geométricos que asumen una estructura celular formada por poliedros regulares. Por ejemplo en la Figura 2.1.1.b, el Modelo de Kelvin, asocia a estas estructuras celulares de celda cerrada la forma de tetracaidecaedros, identificando sus elementos constituyentes como paredes, aristas y vértices celulares [8, 20-21].

Comparando las propiedades básicas que definen las características fundamentales de una espuma polimérica (densidad, conductividad térmica, módulo de Young y resistencia a la compresión) con su material sólido de partida, es posible comprobar que los materiales espumados amplían el rango de utilización del material del que proceden [4]. Como evidencia de este hecho, en la Figura 2.1.2, se ilustran los materiales poliméricos, sólidos y espumados.

Entre las propiedades fundamentales de los materiales celulares cabe destacar, su baja densidad, el amplio rango de propiedades mecánicas a seleccionar, la baja conductividad térmica y la alta capacidad de absorción de energía.

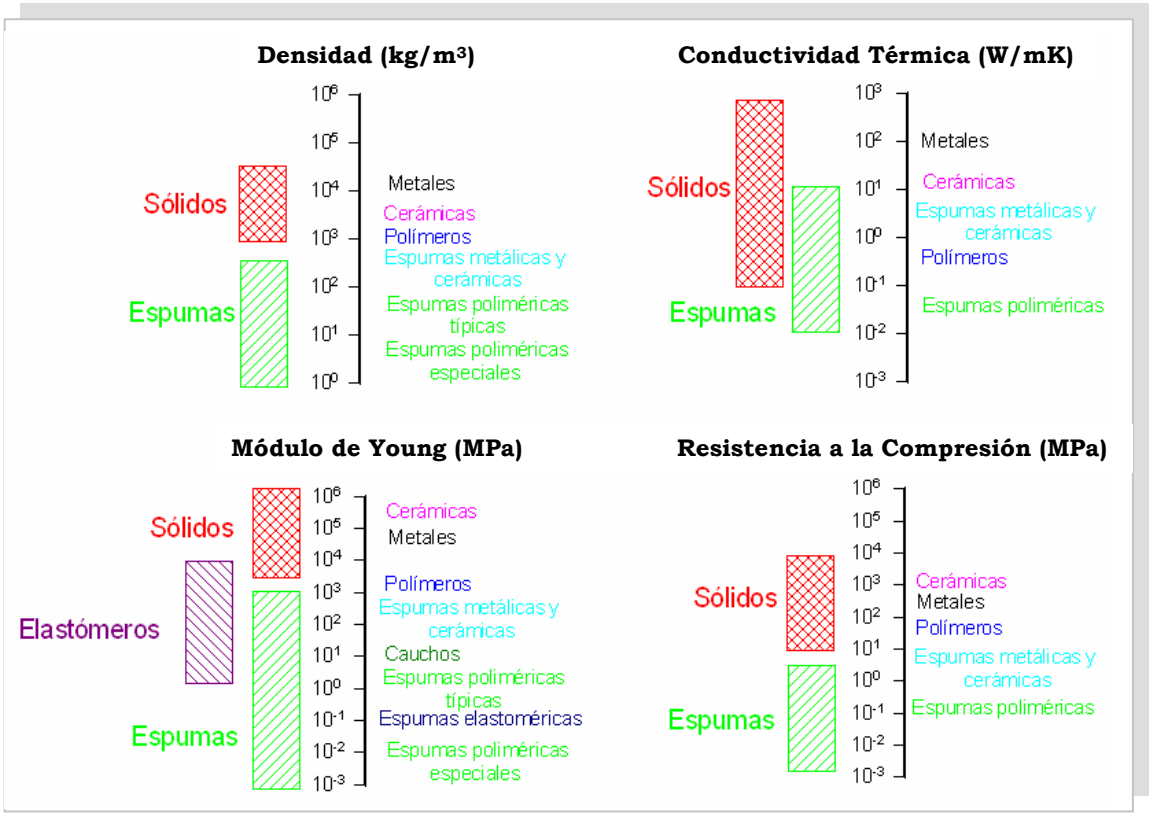


Figura 2.1.2. Comparación de propiedades básicas en metales, cerámicas, polímeros sólidos y materiales celulares con distintas matrices sólidas [4].

2.1.1. Espumas de poliolefina.

Las poliolefinas pertenecen a la familia de los polímeros termoplásticos. Estos materiales pueden reblandecerse mediante la aplicación de calor. Entre ellos destacan, por sus aplicaciones industriales, el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el poliestireno (PS) y el policloruro de vinilo (PVC), entre otros, tanto en configuración sólida como espumada.

Dentro de la familia de los termoplásticos, se denominan poliolefinas a aquellos polímeros constituidos por monómeros de tipo olefina (propeno y etileno), es decir la familia de las poliolefinas comprende PE, PP y copolímeros de ellos. Su estructura se caracteriza por largas cadenas lineales, más o menos ramificadas, que a temperatura ambiente no cristalizan de manera total.

Estos materiales semicristalinos, están formados por dos fases, una primera fase cristalina cuya ordenación presenta largo alcance, y una segunda fase, denominada amorfa, que no presenta orden atómico a largo alcance. En general, se admite que entre ellas existe una región, denominada interfase, con ordenación intermedia entre ambas fases.

2.1.1.1. Morfología básica de las poliolefinas.

En la Figura 2.1.3 se ilustra, en diferentes escalas de tamaño, la conocida morfología de una poliolefina en base polietileno [4, 6], y su relación con las técnicas de análisis empleadas para la caracterización de los diferentes niveles.

A nivel de *Amstrongs*, se muestra la estructura de la cadena y la celdilla unidad típica. Avanzando, hasta nanómetros y micras, puede observarse el empaquetamiento de las cadenas anteriores (lamelas) en estructuras de tres fases, amorfa, cristalina e interfase; así como la estructura típica de cristalización, la esferulita. Por último, a nivel macroscópico sería posible evaluar, con diferentes técnicas, el contenido de estas fases.

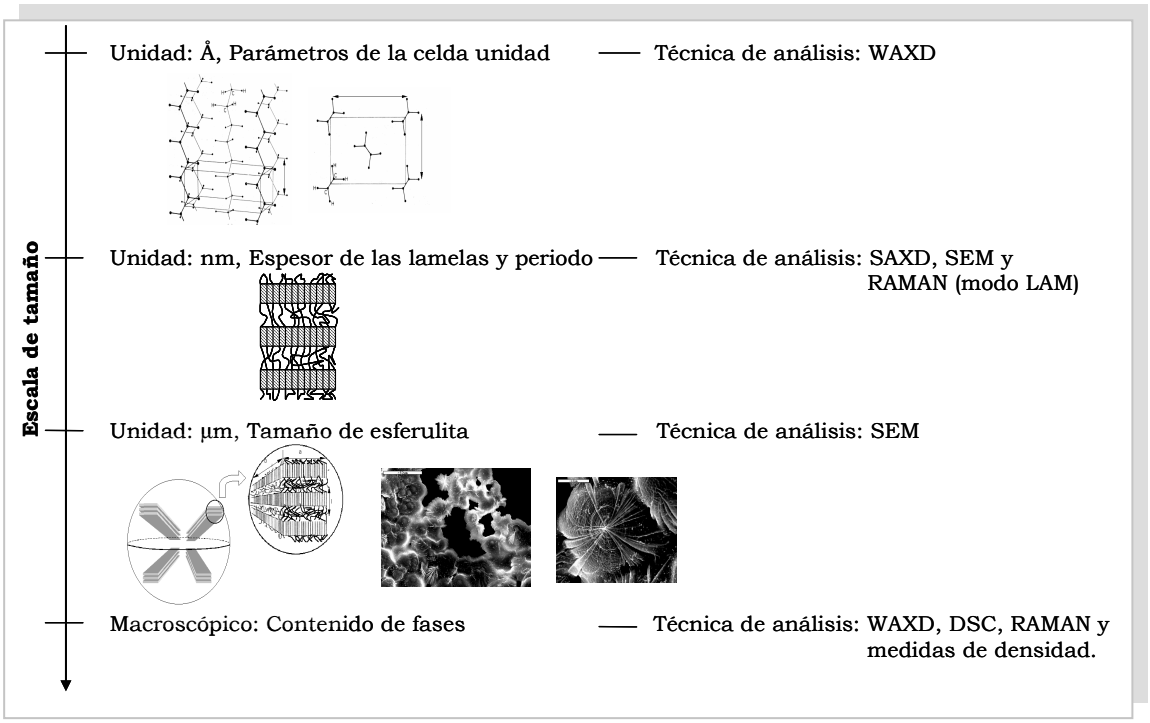


Figura 2.1.3. Niveles de estudio de la estructura polimérica de una poliolefina.

2.1.1.2. Tecnología de espumado de las poliolefinas.

Los distintos procesos de espumación de poliolefinas se caracterizan por el agente espumante empleado, el tipo de proceso (semicontinuo/discontinuo) y si existe entrecruzamiento en el material resultante. Cabe destacar que los materiales entrecruzados no tienen capacidad de reutilización o reciclado debido a la modificación permanente de la estructura de sus cadenas poliméricas.

En la Tabla 2.1.1 se muestran los principales procesos de espumado más empleados actualmente para la producción de espumas de poliolefina reticulada. En esta investigación se han empleado materiales procedentes de distintos procesos de fabricación, fundamentalmente estos son los producidos por *expansión a partir de*

nitrógeno gas y *moldeo por compresión*. Con fines comparativos también se han empleado espumas del *proceso semicontinuo con entrecruzado por irradiación*. En los siguientes puntos se describirán detalladamente las primeras dos técnicas de espumado citadas y brevemente la tercera.

La descripción detallada de los aditivos empleados en la espumación mediante moldeo por compresión, así como sus reacciones de descomposición y subproductos serán analizados con detalle en el Capítulo 5, de modo que se pueda realizar una correspondencia adecuada con las emisiones identificadas en estos materiales.

Tabla 2.1.1. Principales técnicas de espumado para espumas de poliolefina reticulada.

a. *Expansión a partir de nitrógeno gas*
Mezcla y extrusión → *Entrecruzamiento químico* → *Disolución de nitrógeno gas en el polímero* → *Relajación de la presión y Expansión*
b. *Proceso semicontinuo: Entrecruzado por irradiación*
Mezcla y extrusión → *Entrecruzado por irradiación* → *Paso a través de un horno: Expansión*
c. *Proceso semicontinuo: Entrecruzado químico*
Mezcla y extrusión → *Entrecruzado químico en un horno* → *Paso a través de un horno: Expansión*
d. *Proceso de moldeo por compresión*
Mezcla y extrusión → *Presión y temperatura: Entrecruzamiento* → *Expansión en una etapa* / *Expansión en dos etapas*
e. *Proceso de moldeo por inyección*
Mezcla → *Entrecruzamiento y expansión en molde*

A. Expansión a partir de Nitrógeno Gas.

Se describe a continuación, brevemente, la tecnología usada por la empresa *Zotefoams* (Croydon, UK).

Como se expresa en la Tabla 2.1.1., el proceso de espumado de disolución de nitrógeno gas consta de tres fases fundamentales [22]:

- Fase I: *Mezcla, extrusión y entrecruzado en horno.*

  Los materiales base de partida y los aditivos necesarios para el proceso se mezclan por extrusión dando lugar a una plancha de 1.5 m de anchura y 13 mm

de espesor. El proceso de extrusión debe realizarse de manera lenta, a temperaturas en torno a 135ºC, inferior a la activación del agente de entrecruzado, de modo que no se produzca un entrecruzamiento prematuro de la mezcla. Por esta razón, los materiales basados en polietileno de alta densidad o mezclas de él (HDPE y HLPE) se entrecruzarán mediante irradiación de rayos gamma o electrones, pues no son procesables a temperaturas iguales o inferiores a 135ºC.

En el entrecruzamiento químico las planchas se hacen pasar a través de un horno a 200ºC mediante cinta transportadora. Al finalizar esta fase, la plancha se enfría a temperatura ambiente y se presentan en porciones de 450 x 305 x 10 mm^3. Los niveles de entrecruzado, tanto de estas muestras, como de las irradiadas están en el rango del 30-50%.

- Fase II: *Disolución de nitrógeno gas en las planchas mediante autoclave.*

Las planchas obtenidas de la fase anterior se disponen ordenadamente en una autoclave, en la que se puede controlar la temperatura e introducir gas nitrógeno a alta presión (superior a 200 bar). La temperatura se sitúa en el entorno de la temperatura de fusión de la plancha a espumar, y a elevada presión, estas condiciones se mantienen durante un tiempo aproximado de 8 horas. Cuando la presión de reduce y la temperatura se sitúa por debajo del punto de fusión, se forma una plancha que contiene el gas para la expansión final. Estas planchas semi-sólidas deben introducirse en la tercera fase del proceso.

- Fase III: *Expansión en autoclave:*

En la última fase, las planchas resultantes de la segunda fase se introducen en otro autoclave. Inicialmente se aplica una presión baja, suficiente para que el gas no escape del polímero mientras la temperatura sube homogéneamente en toda la plancha por encima del punto de fusión. En este punto, se reduce la presión, lo que da lugar a la expansión final de la espuma, que se enfriará fuera del autoclave hasta temperatura ambiente.

Las espumas obtenidas de este proceso dan lugar a bloques de espuma de 3 cm de espesor, con pieles en ambas superficies. Estas pieles son eliminadas en los materiales objeto de estudio. En la Figura 2.1.4 se ilustran tres micrografías de materiales pertenecientes a cada una de las tres fases descritas anteriormente.

La naturaleza de las celdas de este proceso es siempre de celda cerrada y apariencia isótropa, no presentando restos de agente espumante en su estructura. La

variación de algunos de los parámetros permite el control de las propiedades de las espumas obtenidas [23, 24]. Así, la densidad puede regularse a partir de la presión aplicada durante la fase II, siendo posible alcanzar densidades en el rango de 20 a 80 Kg/m^3. Del mismo modo, aumentando la velocidad con la que se reduce la presión al final de la fase II, es posible crear una mayor densidad de burbujas que resulte en una espuma final con tamaño de celda menor.

En general, no existe una relación entre el tamaño celular y la densidad o composición química del material de partida, ya que en el proceso industrial se puede ejercer un control independiente entre estos parámetros [23].

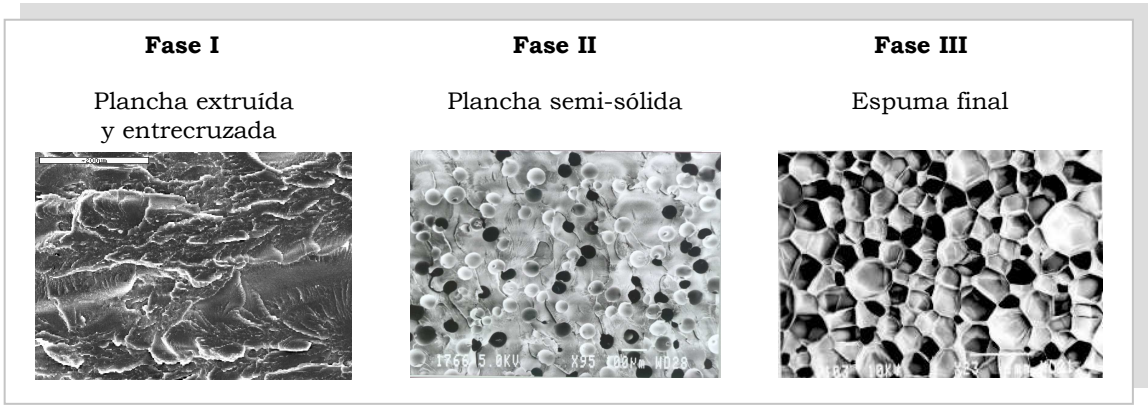


Figura 2.1.4. Micrografías SEM de los materiales sometidos al proceso de espumado de disolución de nitrógeno gas en cada una de las fases [23].

B. Moldeo por Compresión.

Se describe a continuación el proceso de fabricación mediante moldeo por compresión de la empresa *Microcel S.A.* (Burgos, España).

La fabricación de espumas mediante moldeo por compresión consta fundamentalmente de dos etapas: mezclado y espumado, a su vez, este último proceso se realiza en dos fases [22, 25-28]. En la Figura 2.1.5 se esquematizan las distintas fases del proceso de fabricación. Los fundamentos de la técnica se describen en los siguientes puntos:

- Fase I: *Mezcla, extrusión y entrecruzado en horno.*

  El objetivo fundamental de esta fase consiste en conseguir una mezcla homogénea del polímero con el resto de elementos de la formulación: agente espumante y reticulante, activadores y otros aditivos. El *agente espumante* actuará como productor de gas en las etapas de expansión. Habitualmente estos agentes tienen temperaturas de descomposición elevadas, por lo que es necesaria la adición de un *activador* (óxido de zinc), su función es disminuir esta temperatura hacia una más próxima a la temperatura de fusión del polímero base. El *agente reticulante*

proporciona estabilidad al producto final mediante el entrecruzamiento de la estructura de cadenas lineales del polímero base. El aumento de la viscosidad que provoca la reticulación dota de la estabilidad necesaria al polímero durante la espumación.

También existen en la formulación otro tipo de *aditivos*, como son los *ayudantes de proceso,* en este caso ácido esteárico, su función es favorecer las condiciones de procesabilidad. En aplicaciones específicas, se suman a la mezcla otro tipo de aditivos con el fin de obtener alguna característica especial, por ejemplo, colorantes para acabados especiales, agentes antiestáticos, estabilizadores ultravioleta, etc.

El mezclado de todas las materias primas se realiza, como se recoge en la Figura 2.1.5, en un mezclador tipo Banbury, para posteriormente pasar por una calandra que laminará el producto. El enfriamiento de la mezcla se conseguirá por el paso de la mezcla a través de una serie de rodillos por medio de una máquina *batch-off*. El producto final de la fase de mezclado serán *preformas laminadas*, que serán usadas como materia prima en la siguiente fase

- Fase II: *Espumado (Expansión en dos etapas).*

Con el fin de obtener una espuma de baja densidad mediante moldeo por compresión, habitualmente se recurre a una expansión realizada en dos etapas:

- *Espumado en Fase II a: Moldeo bajo presión.*

Las láminas de preforma son introducidas en una prensa de platos calientes, donde tras la aplicación de temperatura y presión uniforme, el material se encuentra en estado fundido y se producirá la descomposición total del agente de reticulado y parcial del agente de espumado. La descomposición del agente espumante hace que se alcancen presiones internas superiores a 200 bares, por otro lado, la del agente de reticulado eleva la viscosidad del fundido.

Transcurrido el tiempo necesario se abre la prensa y tiene lugar la primera expansión del material. Para facilitar la extracción suele recurrirse a agentes desmoldeantes, generalmente derivados de la silicona. Al producto final de esta primera fase, reticulado y parcialmente expandido, se le denomina *preespuma*. Habitualmente en esta fase se obtienen productos con un volumen que triplica el original, es decir, grado de expansión 3.

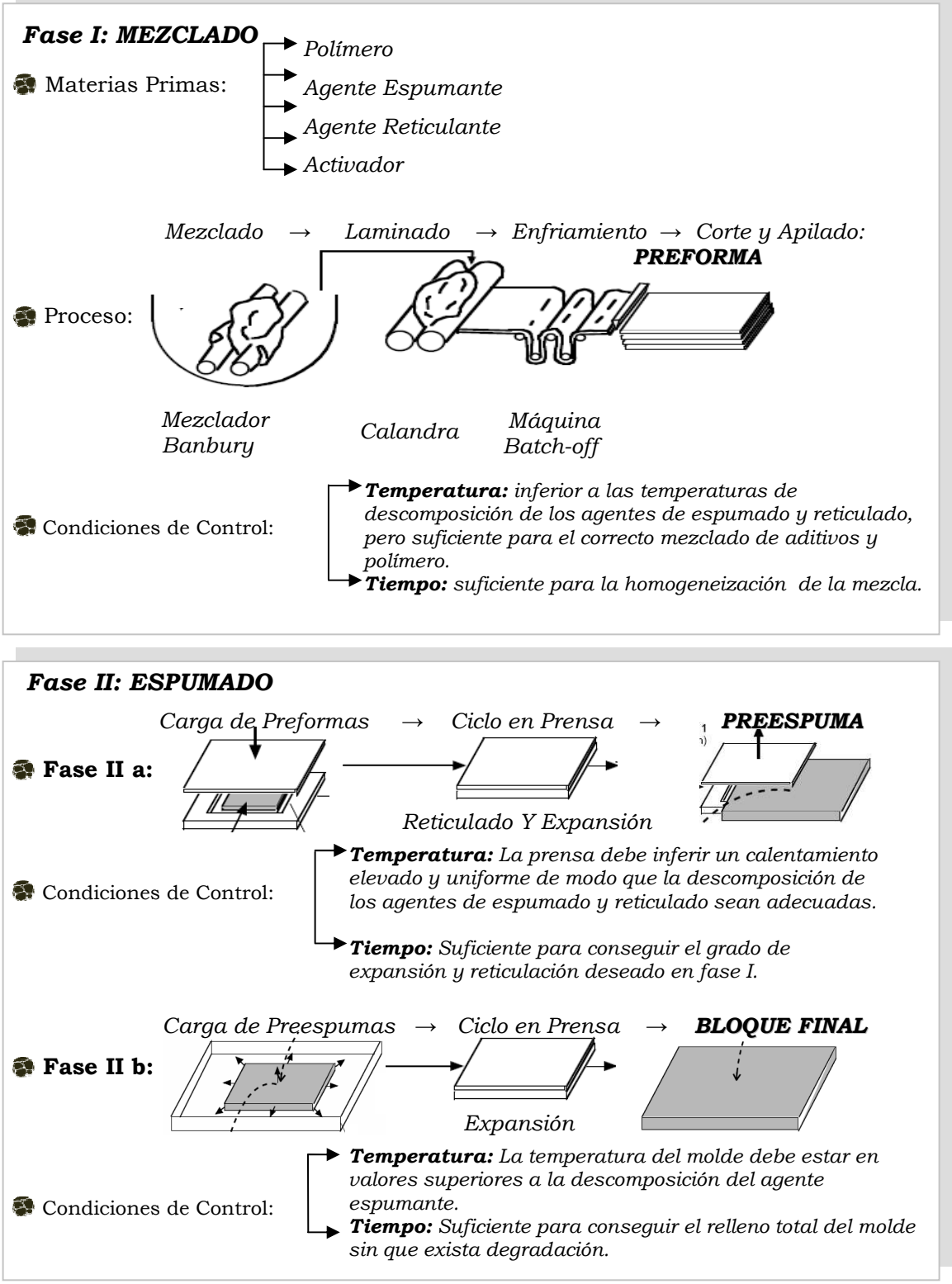


Figura 2.1.5. Etapas y parámetros clave de control del proceso de moldeo por compresión.

- *Espumado en Fase II b: Expansión a presión atmosférica.*

Las preespumas obtenidas de la fase anterior se introducen en un segundo molde caliente a temperaturas superiores a la de descomposición del agente espumante,

cuyas dimensiones serán las que adoptarán los bloques finales de espuma. Esta segunda expansión del material se realiza en todas las direcciones y en condiciones de presión atmosférica. Una vez finalizada la segunda expansión, el proceso finaliza cuando la espuma, después de un ciclo de enfriado, alcanza la temperatura ambiente.

C. Proceso Semicontinuo con Entrecruzado por Irradiación.

Se describe a continuación el proceso empleado por la empresa *Sekisui Alveo* (Roermond, Holanda).

La fabricación de espumas mediante el proceso semicontinuo de entrecruzado por irradiación consta de dos fases: el mezclado y entrecruzado, y posteriormente la expansión del material, que puede a su vez realizarse en dos configuraciones [29]. Los puntos fundamentales del proceso de detallan en los siguientes puntos:

- Fase I: *Mezcla y Entrecruzado por irradiación.*

El polímero base, el agente espumante químico y otros pigmentos o aditivos se mezclan a temperaturas que oscilan entre 130-145ºC. El proceso de extrusión da lugar a planchas de distinta anchura y espesor según el grado de expansión y espesor final de la espuma deseada. A continuación, las planchas resultantes se someten al proceso de entrecruzamiento por irradiación. En primer lugar, se generan radicales libre en las cadenas poliméricas mediante la extracción forzada de átomos de hidrógeno usando un haz electrónico para irradiar las planchas por ambos lados. En segundo lugar, los radicales libres se unen para dar lugar a una red tridimensional entrecruzada. La cantidad de energía que absorbe cada material depende de su sección eficaz, por tanto, es característico de cada material y del tipo de radiación utilizada.

- Fase II: Expansión.

La plancha entrecruzada se hace pasar a través de un horno a temperatura superior a la de la activación del agente espumante (175ºC), dependiendo de la geometría de esta fase se dará lugar a dos tipos de materiales que presentan diferente morfología de espumado:

- *Expansión en Dirección Vertical (Alveolit o materiales tipo T):*

El paso de la plancha a través de un horno de aire se realiza de forma vertical. En este proceso, la plancha se estirará en dirección vertical, dando lugar a celdas alargadas en dicha dirección. La ventaja de este proceso es la obtención de

materiales espumados de muy bajo espesor. Posteriormente, la espuma se enfría haciéndola pasar a través de distintos rodillos refrigerados.

- *Expansión en Dirección Horizontal (Alveolen o materiales tipo N):*

En este caso, el paso de la plancha a través de un horno de aire se realiza de manera horizontal. Durante el proceso, la plancha se estirará en dirección horizontal, dando lugar a celdas alargadas en dicha dirección. Posteriormente, la espuma se enfría haciéndola pasar a través de distintos rodillos refrigerados. El material resultante tiene espesores más elevados que en la expansión vertical y menor grado de anisotropía en la dirección de procesado.

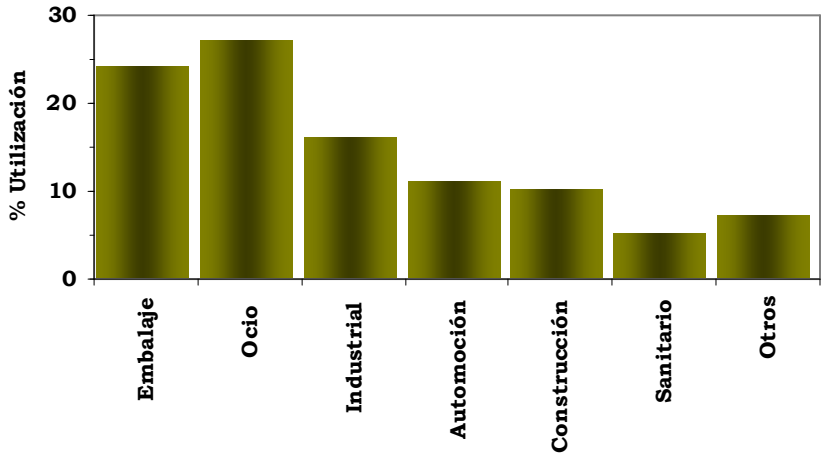
2.1.1.3. Mercado y Aplicaciones de las espumas de poliolefinas.

En el sector global de los materiales plásticos, la demanda de los materiales espumados supone aproximadamente un 10% del mercado total [30]. Este factor, que va en aumento, es sumamente relevante cuando la demanda mundial total se mide en millones de Toneladas.

En la Figura 2.1.6 se ilustran los diferentes usos y su consumo porcentual de las espumas poliméricas de poliolefina por mercado y algunos ejemplos de uso.

La versatilidad de las propiedades de los materiales espumados de poliolefina permite elegir espumas adaptadas a cada aplicación particular, destacando entre todos ellos el sector del embalaje como el de mayor uso de espumas de poliolefina, seguido por el sector ocio que aúna diferentes mercados (deporte y juguetería).

El mercado actual avanza en dos direcciones principales y totalmente opuestas; la primera de ellas se dirige a la mejora de las propiedades físicas mediante la adición de compuestos de altas prestaciones en piezas estructurales, pudiendo resultar en materiales más resistentes (usos industriales, protección individual, construcción, etc.). Y por otro lado, hacia la incorporación de materiales biodegradables en las aplicaciones en las que la vida útil del material empleado es reducida (sector alimentario, embalaje, sanitario, etc.).



Sector	Ejemplos de Uso	Propiedades Destacadas
Embalaje	Empaquetados, laminados y bolsas.	Baja densidad Absorción de energía y vibraciones Baja transferencia térmica
Ocio	Deporte (protecciones, calzado) y juguetes.	Baja densidad Absorción de energía y vibraciones Baja absorción humedad No toxicidad
Industrial	Juntas, sistemas antivibración y de refuerzo	Baja densidad Buenas propiedades mecánicas y químicas Absorción de energía y vibraciones Baja transferencia térmica
Automoción	Salpicaderos, sistemas de protección, aislamiento mecánico, térmico y acústico.	Baja densidad Absorción de energía y vibraciones Baja transferencia térmica
Construcción	Materiales compuestos, juntas, aislamientos.	Baja densidad Absorción de energía y vibraciones Baja absorción de humedad y acústica Baja transferencia térmica
Sanitario	Prótesis, ortopedia, elementos de uso médico (jeringuillas, vías).	Absorción de energía y vibraciones Baja absorción humedad No toxicidad Buena resistencia química y mecánica

Figura 2.1.6 Principales Usos y aplicaciones de las espumas de poliolefina.

2.2. REVISIÓN DE CONCEPTOS: TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.

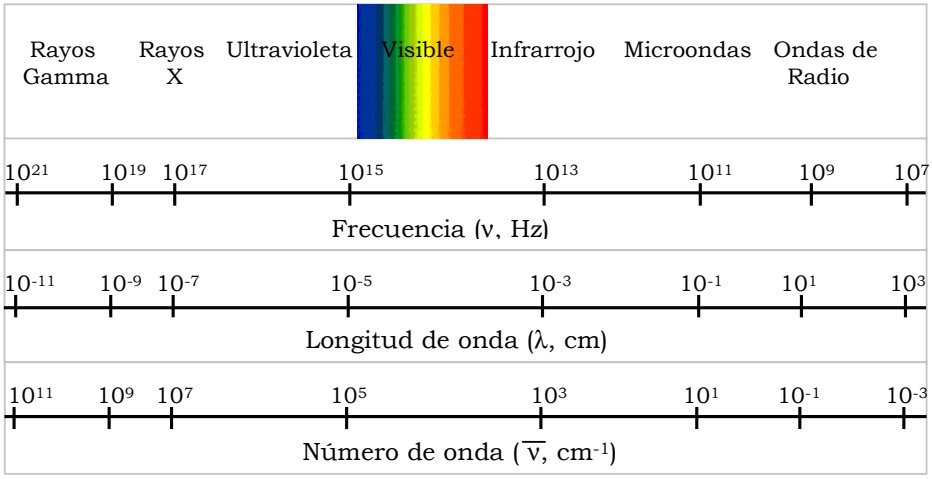
A lo largo de los siguientes capítulos se utilizarán diferentes técnicas espectroscópicas para el análisis de distintas propiedades de las espumas poliméricas de poliolefina.

En este apartado se describirán los aspectos básicos de las técnicas empleadas y el estado actual de cada una de ellas en su aplicación al estudio a los materiales objeto de esta tesis.

2.2.1. Espectroscopía Vibracional.

Las técnicas espectroscópicas [31-35] se basan en el efecto asociado a la interacción radiación-materia. Esta radiación electromagnética puede ser de muy diversos tipos según su localización espectral (Figura 2.2.1.a), dando lugar a las diferentes técnicas de estudio [32]. Algunos ejemplos de las diferentes técnicas espectroscópicas se muestran en la Figura 2.2.1.b.

a)



Divisiones del intervalo infrarrojo	Número de onda (cm^{-1})	Longitud de onda (cm)
Infrarrojo Cercano	13300-4000	(0.75-2.5) x 10^{-4}
Infrarrojo Medio	4000-400	(2.5-25) x 10^{-4}
Infrarrojo Lejano	400-20	(25-500) x 10^{-4}

b)

Radiación empleada	Tipo de Espectroscopía	Aplicaciones
IR	**Espectroscopía Vibracional (Raman e IR)**	**Estudio de las vibraciones moleculares**
Rayos X	Difracción de rayos X	Orden atómico
Microondas	Resonancia de spin electrónico Microondas	Rotaciones moleculares
Ondas Radio	Resonancia Magnética Nuclear	Spin de los núcleos
UV lejano	Espectroscopía electrónica de moléculas	Electrones de enlace
UV-Visible	Espectroscopía electrónica de átomos	Excitación de los electrones de valencia

Figura 2.2.1. a) Espectro electromagnético, b) Tipos de espectroscopía.

En esta investigación, las técnicas aplicadas se reducen a la *Espectroscopía Vibracional* (Infrarrojo y Raman) en sus diferentes configuraciones de ensayo. La radiación empleada en la espectroscopía infrarroja y Raman se localiza en la región del infrarrojo medio (ver Figura 2.2.1.a, en el intervalo de números de onda de 4000 a 400 cm^{-1}). La información proporcionada por la interacción de la radiación infrarroja y la materia polimérica está relacionada con los movimientos de vibración de las moléculas que componen la cadena polimérica [34].

En la Figura 2.2.2 se describen los niveles de interacción básica en espectroscopía vibracional en función de la radiación analizada y de su efecto sobre las transiciones entre los niveles de energía. La radiación incidente sobre la materia puede absorberse o dispersarse. Si la radiación es absorbida, el tipo de espectroscopía se denomina infrarroja, si por el contrario es dispersada, y esta dispersión es inelástica, es decir, el nivel electrónico final es superior o inferior al nivel de partida, el tipo de espectroscopía se denomina Raman.

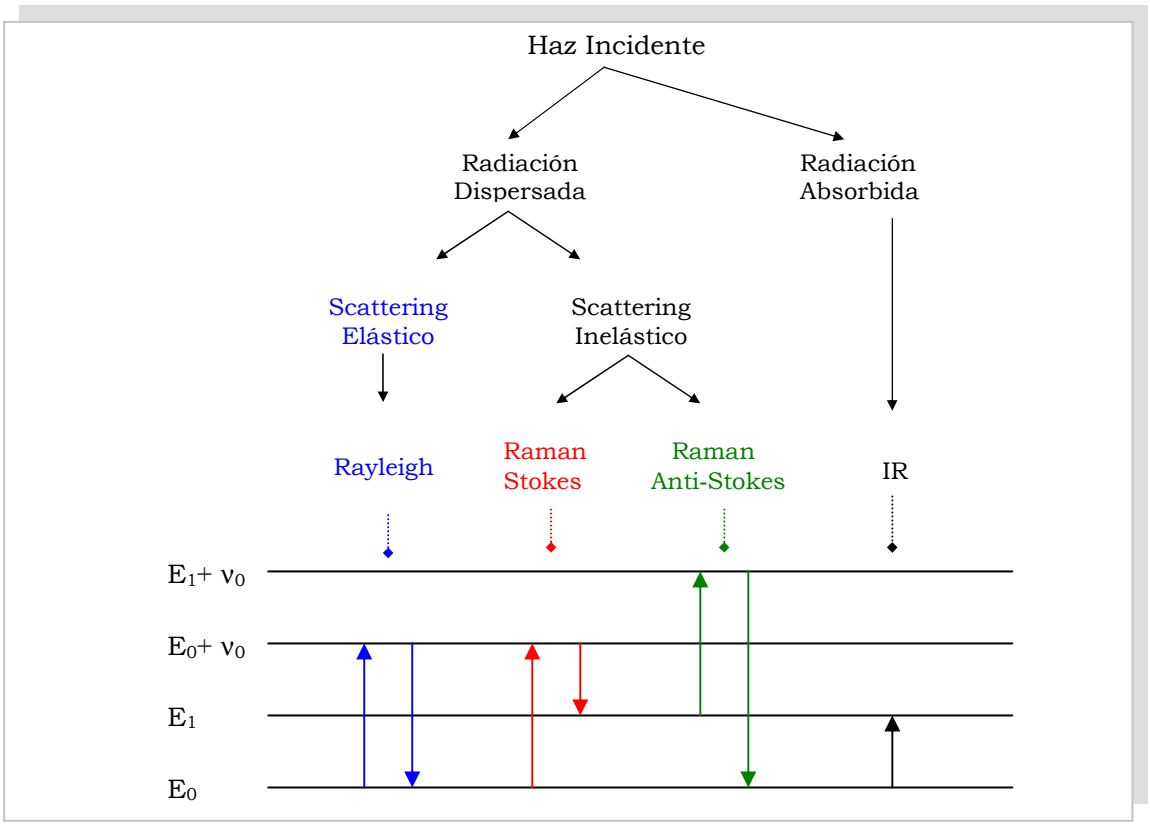


Figura 2.2.2. Transiciones alectrónicas en espectroscopía vibracional.

Por tanto, al enviar una radiación incidente en el rango del infrarrojo medio (inicialmente I=1) hacia una muestra, se podrá producir absorción infrarroja dependiendo de la frecuencia enviada a la muestra. De este modo, cuando la frecuencia de la radiación coincida con la frecuencia de vibración del dipolo molecular se producirá absorción de la radiación, dando lugar a la formación de un pico resonante en el espectro en dicha frecuencia.

Para el caso del fenómeno de dispersión, el proceso difiere en algunos aspectos del de absorción. La dispersión producida podrá realizarse de manera elástica, dando lugar a la denominada dispersión Rayleigh, sólo 1 de cada 10^4 partes de radiación enviada resultará en este tipo de dispersión. En el fenómeno Rayleigh no se producen desplazamientos en frecuencia de la radiación incidente, como se puede observar en la Figura 2.2.2.

Por otro lado, si el fenómeno de dispersión ocurre de manera inelástica tendrá lugar la denominada dispersión Raman. Las líneas Raman estarán desplazadas de su frecuencia de partida hacia niveles inferiores o superiores, según se trate de dispersión Raman Stokes o Raman Anti-Stokes, existiendo pérdida o ganancia de energía, respectivamente. Sólo 1 de cada 10^8-10^{11} interacciones que ocurren son del tipo dispersión Raman, por esta razón para la medida experimental son necesarias fuentes de gran intensidad, altamente monocromáticas y coherentes, que no son imprescindibles en espectroscopía infrarroja, y sofisticados elementos de detección. Por tanto, la luz dispersada inelásticamente experimentará ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente.

A temperatura ambiente, el 99% de las moléculas se encuentran en el estado vibracional de menor energía, por tanto la probabilidad de que ocurran variaciones de energía que den lugar a dispersión Raman Stokes es mucho mayor que la aparición de Raman Anti-Stokes. Por tanto, cuando se habla de efecto Raman se mide únicamente la fracción de dispersión Stokes, sólo en los casos de aparición de fluorescencias se trabaja con la fracción Anti-Stokes de la dispersión.

El efecto Raman fue descrito por el físico indio C.V. Raman en 1928 [36], lo que le supuso el premio Nobel de Física en 1930. Sus estudios de dispersión de la luz, en agua y alcoholes purificados, se inspiraron en los trabajos anteriores de Rayleigh, permitiéndole identificar esta radiación secundaria.

Las técnicas de espectroscopía vibracional presentan importantes ventajas frente a otros métodos de análisis:

- Constituyen una huella dactilar del material analizado, siendo clave su interpretación para el estudio de la estructura química.
- Son técnicas de análisis directo sobre el material a analizar.
- No precisan de métodos de preparación de muestra.
- Son métodos no destructivos de la muestra analizada.
- Es posible realizar estudios superficiales o estudios en la profundidad del material a analizar.

- Es posible analizar sustancias en cualquier estado (sólido, líquido o gas), así como materiales de diferente naturaleza (cerámicos, biológicos, minerales, polímeros, metales, materiales compuestos, etc.).

- Existe la posibilidad de acoplar las técnicas espectroscópicas a otros métodos de ensayo, por ejemplo, cromatografía de gases, termogravimetría, etc., para evaluar distintos parámetros, entre ellos: parámetros de reacción o descomposición, gases generados, etc.

En el siguiente apartado se detallan los antecedentes del estado actual de las técnicas de espectroscopía infrarroja y Raman para los materiales base objeto de esta investigación.

2.2.1.1. Polietileno: Antecedentes del estudio del espectro Infrarrojo y Raman.

El polietileno es uno de los polímeros más comunes y de más uso en la industria. El monómero que lo compone como unidad repetitiva es el más sencillo de entre todos los polímeros que existen -$(CH_2$-$CH_2)_n$-.

La mayoría de las formas sólidas o espumadas de polietileno contienen entre un 40 y un 80% de estructura cristalina. Al ser un polímero no polar, las vibraciones debidas a las interacciones intermoleculares serán débiles, siendo entonces posible asignar la mayoría de los picos a las vibraciones de las frecuencias fundamentales. Adicionalmente, existen otras interacciones débiles asignadas a sobretonos, frecuencias de combinación, resonancia de Fermi, defectos estructurales y grupos finales de cadena [35].

En general, para una molécula existen un conjunto total de 3n´-6 vibraciones fundamentales, donde *n´* representa los grados de libertad del sistema [34]. Particularmente en polietileno existen 18 modos de vibración posibles, de los cuales únicamente 13 modos son activos a través de técnicas espectroscópicas, dando lugar a picos en los espectros resultantes. En el espectro IR se observarán 8 modos fundamentales, mientras que en el espectro Raman existen 9 modos de vibración fundamentales, algunos de ellos sólo se observan en una sola de las técnicas y otros son coincidentes. En la Figura 2.2.3 se ilustra el espectro infrarrojo y Raman de una misma espuma en base polietileno de baja densidad (LDPE).

Las primeras asignaciones de las 13 vibraciones fundamentales del polietileno datan de 1949, no siendo hasta mediados de los 70 cuando se establecieron las actualmente aceptadas [35]. Las técnicas espectroscópicas se enfrentaron a los inconvenientes producidos por las fuentes de iluminación y las tediosas técnicas de recogida de espectros. Con la aparición de los equipos con funcionamiento basado en

Transformadas de Fourier (interferométricos) se simplificó la técnica de recogida, aumentando la razón señal/ruido y los límites de detección en más de un orden de magnitud. Del mismo modo, con la utilización de fuentes láser altamente coherentes las técnicas espectroscópicas pudieron dar el salto final para la simplificación y recogida de espectros de alta calidad [32].

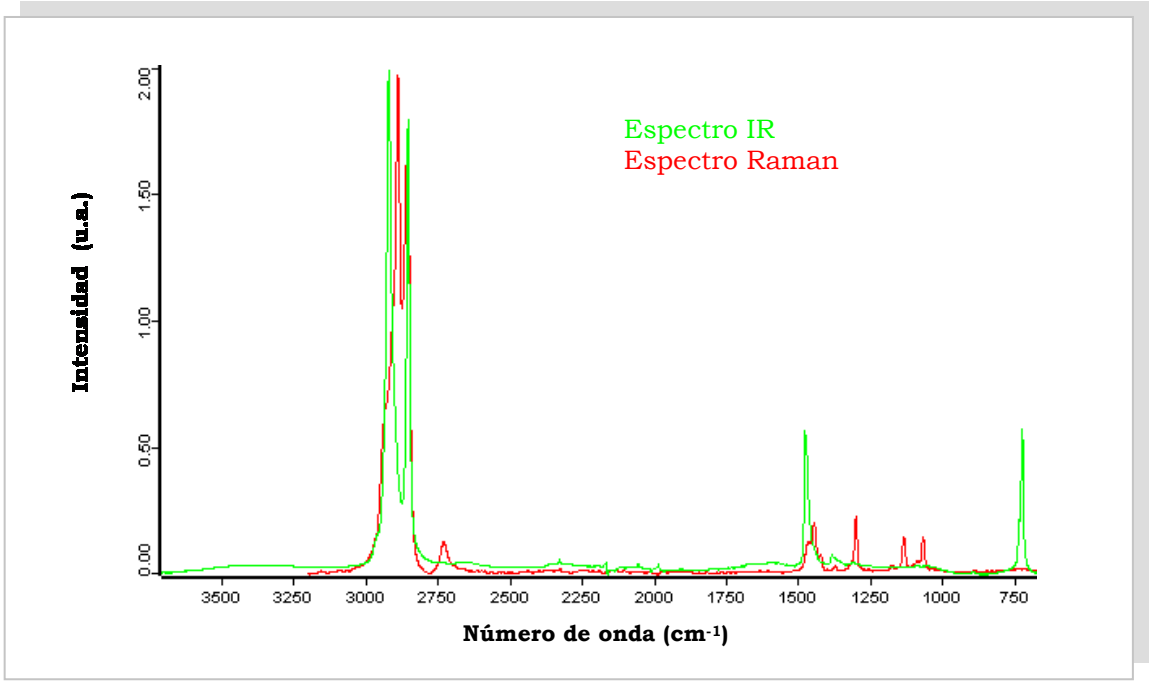


Figura 2.2.3. Espectros IR y Raman de una espuma en base LDPE.

El polietileno se introdujo en el mercado en 1933, apareciendo en los años 40 la primera discusión sobre su espectro infrarrojo. Fox y Martin [37] asignaron el *stretching* simétrico y antisimétrico del enlace Carbono-Hidrógeno en 2857 y 2927 cm^{-1}, por comparación con los cálculos vibracionales de pequeñas moléculas que contenían el grupo YX_2.

A lo largo de toda la década de los 40-50 se asignaron muchas de las vibraciones fundamentales del espectro infrarrojo del polietileno en términos de las frecuencias de grupos por comparación con las frecuencias observadas en parafinas normales (moléculas lineales de la forma: CH_3-$(CH_2)_{n-2}$-CH_3 y en otras moléculas pequeñas que contenían el grupo CH_2. A su vez, se identificaron nuevas bandas en: 1470, 1375, 1310, 1080, 890 y 725 cm^{-1}. Estudios con PE deuterado mostraron que los picos de 1470, 1375 y 725 cm^{-1} estaban desplazados a bajos números de onda un factor $\sqrt{2}$, estos movimientos debían corresponder por tanto a vibraciones asociadas al movimiento de los átomos de hidrógeno. De este modo, las vibraciones en 1470 y 725 cm^{-1} debían corresponder a vibraciones perpendiculares y 1375 cm^{-1} a vibraciones paralelas al plano en coherencia con los estudios realizados con radiación polarizada y en muestras orientadas.

Quedaba pendiente aún en esta década la asignación del modo *wagging*, siendo posible que la vibración en 1375 cm^{-1} se debiera a la deformación simétrica de los grupos metil. Esta deformación tendrá lugar en el final de las cadenas o en los grupos laterales.

En cuanto al espectro Raman del PE, previamente a la valoración experimental, se realizaron cálculos teóricos usando las constantes de fuerza derivadas de los estudios de IR de pequeñas moléculas y se extrapolaron estos resultados a una cadena infinita.

En la década de los 50-60, se produjeron avances importantes. Nielsen y Woollett (1957) [38] consiguieron el primer espectro Raman del PE por medio de grabación fotográfica, observándose un total de 12 picos:

- 2848 y 2883 cm^{-1}: asociados al *stretching* simétrico y antisimétrico del grupo CH_2, representados respectivamente por ν_s y ν_a (CH_2).
- 2912 y 2932 cm^{-1}: respectivamente, corresponden a sobretonos del doblete infrarrojo activo a 1463/1473 en resonancia de Fermi con ν (CH_2) fundamentales.
- 2720 cm^{-1}: frecuencia de combinación de las vibraciones presentes en 1295 y 1440 cm^{-1}. Esta banda también se asignó al sobretono del grupo metil final en torno a 1360 cm^{-1}.
- 1440 cm^{-1}: δ (CH_2), asignada a esta vibración por ser la más intensa del doblete formado por 1440/1463.
- 1463 cm^{-1}: sobretono del doblete IR activo 720/730 en resonancia de Fermi con δ (CH_2) o asignado a la vibración Raman fundamental $\delta(CH_2)$, que será activa en la región amorfa.
- 1131 y 1061 cm^{-1}: modos de simetría B_{2g} y A_g de los modos esqueletales, respectivamente. Asignadas así por Liang por comparación con las vibraciones 1137 y 1037 cm^{-1}.
- Las tres frecuencias Raman restantes, 1415, 1295 y 1168 cm^{-1}, debían corresponder al resto de frecuencias fundamentales Raman, es decir, los modos *wagging, twisting y rocking*, respectivamente.
- Conocido lo anterior, las frecuencias *2016* y 1894 cm^{-1} de IR se asignaron a frecuencias de combinación de *1295* y 1168 cm^{-1} de modos Raman e infrarrojos. La absorción de 2016 cm^{-1} se asoció a la especie de simetría B_{3u}, debido a los resultados en medidas polarizadas. La banda localizada en 1295 cm^{-1} debía corresponder a la especie B_{1g} y al modo de simetría γ_t (CH_2). Análogamente, 1894 cm^{-1} muestra polarización perpendicular en muestras orientadas (especie B_{1u} o B_{2u}), por esta razón 1168 cm^{-1} debía corresponder a las especies B_{3g} o A_g y por

tanto, como el modo A_g ya había sido asignado sólo quedaba pendiente asignar la especie B_{3g} al modo de simetría γ_r (CH_2). Este razonamiento deja para 1415 cm^{-1} una única posibilidad, esta frecuencia debía asignarse al modo denominado *wagging*: γ_w (CH_2).

En la década de los 60, Nielsen y Holland [39, 40] realizaron estudios detallados, incluyendo medidas de polarización, del espectro IR del PE. Observaron un total de 91 vibraciones, de las cuales 24 eran combinaciones binarias de Raman activo e IR activo de la celda unidad fundamental. Muchas de estas bandas podían tener varias interpretaciones. Una conclusión importante fue la identificación del débil pico localizado en torno a 1050 cm^{-1} como el modo *twisting*.

En 1963, Snyder y Schachtschneider [41] efectuaron diversos estudios en parafinas (C_3H_8 a $C_{19}H_{40}$) confirmando las asignaciones de las líneas Raman 1131 y 1064 cm^{-1} como modos esqueletales.

Quedaban aún dos interrogantes pendientes, la identificación del modo Raman centrado en 1382 cm^{-1} y la explicación del origen de la vibración de 1416 cm^{-1}. Estudios de espectroscopía Raman realizados por Snyder [42] concluyeron que 1370 cm^{-1} no podía atribuirse a la vibración metil pues su presencia se detectaba incluso en el espectro del LLDPE, material con menos de un grupo metil por cada mil átomos de carbono. Por ello se asignó esta vibración al modo *wagging*, γ_w (CH_2), perteneciente a la especie de simetría B_{2g}. Por último, 1416, 1440 y 1460 cm^{-1} corresponden a las especies A_g, B_{2g} y B_{3g}, respectivamente. Las dos primeras vibraciones corresponden al doblete del modo δ (CH_2), especie de simetría A_g.

Por último, de los dieciocho modos fundamentales predichos en PE, la asignación completa comprende los siguientes modos de vibración:

- Dos modos corresponden al ν_s (CH_2),
- Dos modos al ν_a (CH_2),
- Tres se asignan a traslaciones T´ a través de los tres ejes coordenados,
- Un modo corresponde a la rotación R´ que deja a la molécula invariante,
- Dos corresponden a las vibraciones esqueletales, ν_+,
- Dos corresponden al δ (CH_2),
- Y por último, dos vibraciones se asignan a cada una de las vibraciones γ_w(CH_2), γ_r (CH_2) y γ_t (CH_2).

En la Tabla 2.2.1 se detalla la descripción de cada modo de vibración, la simetría espacial y la actividad Raman o infrarroja de cada asignamiento de los picos del

espectro. La evolución de todos los estudios anteriores desembocó, en 1989, en las asignaciones finalmente aceptadas.

Tabla 2.2.1. Asignaciones de las frecuencias vibracionales IR y Raman [35].

Descripción del modo		Cadena		Cristal		Asignaciones (cm^{-1})		
		Simetría espacial	Actividad	Simetría espacial	Actividad	1950	1963	**1989** (actual)
C-C stretch	ν_+	A_g	R, p	A_g B_{3g}	R, p R, d	1135?	1131	**1131**
C-C-C bend		B_{2g}	R, d	B_{1g} B_{2g}	R, d R, d	1058 o 1135	1061	**1064**
CH_2 st si *Tensión*	$\nu_s(CH_2)$	A_g	R, p	A_g B_{3g}	R, p R, d	2846 o 2878	2848 o 2865	**2848**
		B_{1u}	IR, σ	B_{1u} B_{2u}	IR, a IR, b	2853	2851	**2851**
CH_2 st as *Tensión*	$\nu_s(CH_2)$	B_{3g}	R, d	A_g B_{3g}	R, p R, d	2934 o 2963	2883 o 2932	**2883**
		B_{2u}	IR, σ	B_{1u} B_{2u}	IR, a IR, b	2925	2919	**2919**
CH_2 bending *Tijereteo*	$\delta(CH_2)$	A_g	R, p	A_g B_{3g}	R, p R, d	1471	1440	**1416** **1440**
		B_{1u}	IR, σ	B_{1u} B_{2u}	IR, a IR, b	1475 o 1462	1473 1463	**1473** **1460**
CH_2 wagging *Aleteo*	$\gamma_w(CH_2)$	B_{2g}	R, d	B_{1g} B_{2g}	R, d R, d	1442 o 1295	1415	**1370**
		B_{3u}	IR, π	A_u B_{3u}	i IR, c	1310 o 1375	1176	**1170**
CH_2 rocking *Balanceo*	$\gamma_r(CH_2)$	B_{3g}	R, d	A_g B_{3g}	R, p R, d	?	1168	**1170**
		B_{2u}	IR, σ	B_{1u} B_{2u}	IR, a IR, b	721	731 720	**734** **721**
CH_2 twisting *Torsión*	$\gamma_t(CH_2)$	B_{1g}	R, d	B_{1g} B_{2g}	R, d R, d	?	1295	**1295**
		A_u	i	A_u B_{3u}	i IR, c	?	1050	**1050**

Las letras *p* y *d* que acompañan a la actividad Raman hacen referencia al tipo de ensayo realizado para detectar la vibración, representando la configuración polarizada o depolarizada. Análogamente σ y π, que acompañan a la actividad infrarroja simbolizan los modos activos en polarización perpendicular o en polarización paralela, respectivamente.

Las letras *a, b* y *c* indican polarización paralela en los ejes cristalinos *a, b* o *c*. Por último, las especies de simetría, nombradas como *u* y *g*, difieren en la fase relativa del movimiento de los grupos -CH_2-.

2.2.2. Cromatografía de Gases /Espectroscopía de Masas.

En algunas aplicaciones de las espumas poliméricas se requiere el estudio de sus propiedades de emisión de volátiles. Para ello existe una técnica alternativa dentro del campo de las técnicas espectroscópicas, que requiere de un sistema acoplado previo de separación de especies, que permite la identificación y cuantificación química de las moléculas orgánicas volátiles emitidas. Está técnica detectora es la espectroscopía de masas (MS), y la técnica de separación acoplada es la cromatografía de gases (GC).

La cromatografía de gases (GC) es una técnica de separación de mezclas complejas de alta precisión [31]. En esta investigación se empleará el análisis denominado *head-space* (espacio en cabeza), es decir, la extracción de los volátiles no se realiza directamente de la propia muestra sino de la atmósfera que la rodea en un vial cerrado y previamente sometido a las condiciones térmicas adecuadas de extracción.

Para separar la mezcla compleja en sus diferentes componentes, se conduce la muestra extraída a lo largo de una larga columna cromatográfica. En ella se distinguen dos fases, una fase polimérica estacionaria que la recubre, y una fase móvil gaseosa que conduce los diferentes compuestos a lo largo de ella. Por la distinta afinidad de los volátiles con la fase estacionaria, alcanzarán mayor o menor velocidad, produciéndose a la salida de ella un pico en el cromatograma, según su tiempo de retención (t_R) en la columna cromatográfica. La columna cromatográfica está situada en un horno programado con una rampa adecuada de temperatura que facilite la separación de las especies químicas [32, 43].

Una vez separados los compuestos, se dispone el espectrómetro de masas como detector [44]. El sistema se componen de una fuente de ionización en la que un haz de electrones ioniza la muestra (Impacto Electrónico-EI) generando un haz de iones que es posible filtrar y distinguir en el analizador. El método de identificación se basa en las distintas relaciones de masa-carga (m/z) de los compuestos identificados. De esta manera, el espectro de masas de un polímero actúa, al igual que en espectroscopía vibracional, como huella dactilar para su identificación [45].

Un esquema de todas las fases del proceso: concentración de los volátiles en la muestra, separación cromatográfica e identificación mediante espectroscopía de masas, se ilustran en la Figura 2.2.4.

La Espectroscopía de Masas (MS) y, en concreto, el acoplamiento de esta técnica con la Cromatografía de Gases (GC) mediante la concentración de volátiles del Espacio en Cabeza (HS) de la muestra proporcionan las siguientes ventajas analíticas:

- Es una técnica altamente sensible, pudiéndose valorar concentraciones medidas en ppm y ppb.

- Es útil para el análisis de todo tipo de muestras: alimentarias, medioambientales, toxicológicas, petroquímicas, análisis de aguas o materiales compuestos.

- No existe preparación previa de la muestra, no es necesario el uso de disolventes, por tanto se minimiza la interferencia que el uso de estos materiales pueda conferir al espectro de masas final.

- En concreto, para el estudio de la emisión de materiales poliméricos permitirá la identificación de los volátiles emitidos, así como su relación con los componentes empleados durante su fabricación.

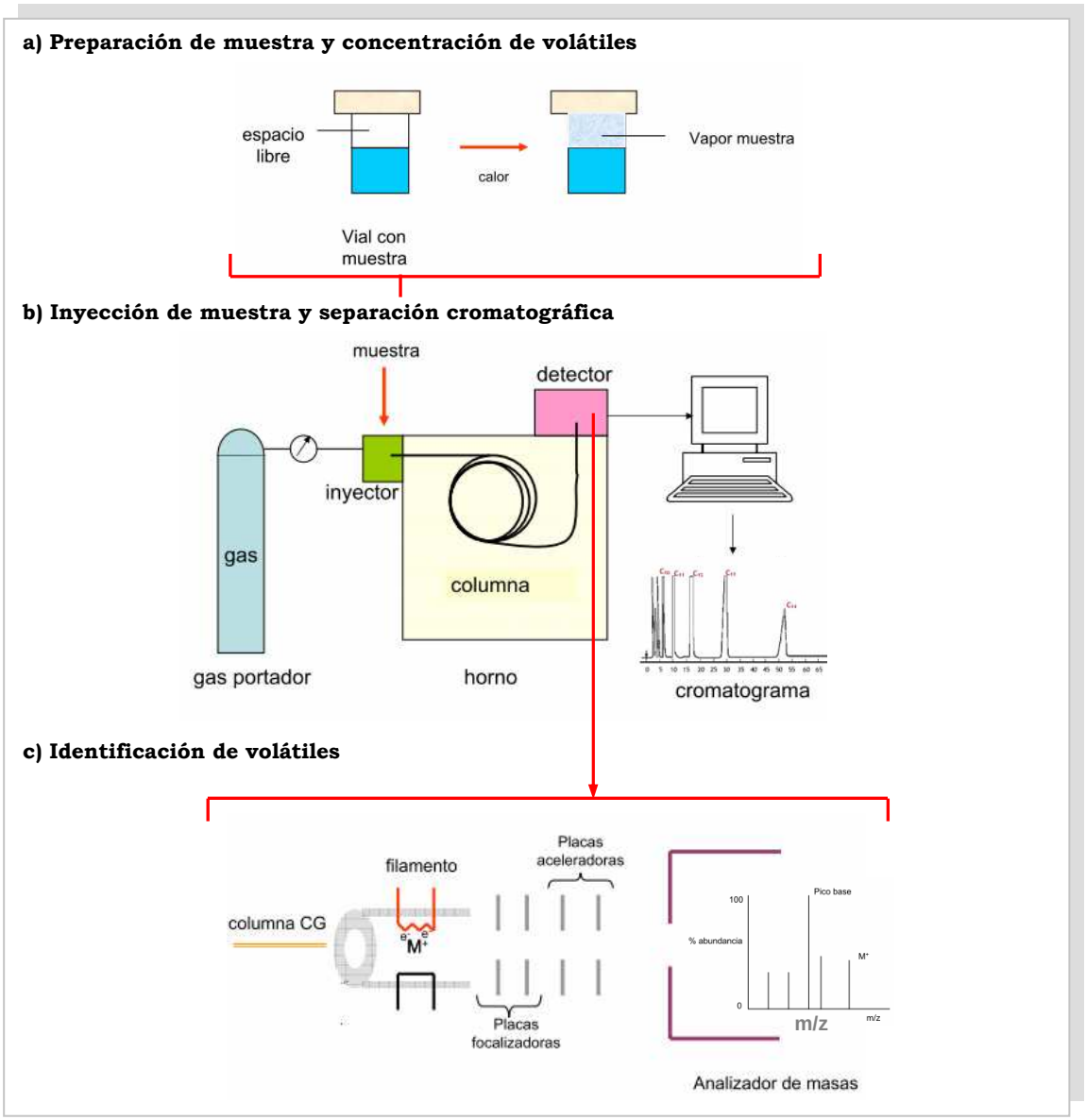


Figura 2.2.4. Esquema del dispositivo HS-GC/MS.

Las dificultades de la técnica radican en la multitud de parámetros a seleccionar según el tipo de muestra a analizar, de modo que el proceso de separación y posterior identificación se realicen de forma óptima. Por tanto, es necesario elegir de manera adecuada las condiciones de acondicionamiento de la muestra, el tipo de extracción, selección de la columna cromatográfica adecuada, rampas térmicas del horno cromatográfico, modos de barrido que no provoquen solapamiento en la señal, puesta a punto de la calibración del sistema, identificación, evaluación y cuantificación de los resultados, etc.

Todos los detalles de la aplicación de esta metodología de análisis serán expuestos minuciosamente en el Capítulo 5.

2.3. ESTADO DEL ARTE.

En los siguientes tres capítulos se aplicarán las técnicas experimentales anteriores, y otras complementarias, al estudio de distintas parámetros característicos de las espumas de poliolefina de celda cerrada, fabricadas por medio de diferentes procesos. De forma fundamental se plantean tres investigaciones independientes, atendiendo a los experimentos realizados:

- Análisis de la morfología de la estructura polimérica en forma de espuma, mediante espectroscopía micro-Raman.
- Análisis de las propiedades radiativas de espumas de poliolefina a través de la medida del coeficiente de extinción usando espectroscopía infrarroja.
- Análisis de la emisión de compuestos orgánicos volátiles en espumas de poliolefina, mediante cromatografía de gases / espectroscopía de masas y test de fogging.

Cabe destacar que ninguno de estos estudios han sido realizados de manera sistemática sobre espumas de poliolefinas con anterioridad, ni con estás técnicas ni con otras alternativas. De modo que no existe referencia bibliográfica comparativa en espumas con base poliolefina. Sin embargo, si es posible encontrar algunas investigaciones sobre otro tipo de muestras poliméricas, generalmente, polímeros sólidos de diferente naturaleza.

En los siguientes apartados se presentará una revisión del estado del arte de los tres estudios planteados en esta investigación, así como una breve reseña a las investigaciones fundamentales en cada campo de aplicación, señalando las más relevantes y recientes.

2.3.1. Morfología polimérica: Espectroscopía Raman

Desde la introducción de los métodos de recogida de espectros mediante transformada de Fourier, la Espectroscopía Raman, ha sido una herramienta muy habitual y versátil en el estudio de muestras poliméricas [35, 46-48]. Los espectros Raman proporcionan información sobre la estructura química de los materiales, así como de los cambios morfológicos producidos en ellos ante diversas condiciones externas (calentamiento, enfriamiento, estiramientos forzados, etc.), de los índices de cristalinidad o de los procesos de orientación molecular.

En los siguientes puntos se describirán los estudios previos que han permitido realizar el estudio detallado de la morfología de poliolefinas, mediante espectroscopía Raman, en diferentes configuraciones de ensayo. En primer lugar se describirá el

método de Ströbl-Hagedorn, como primera aproximación para el estudio de la morfología cristalina, para posteriormente aplicar la aproximación de Lagarón al cálculo de la cristalinidad en materiales que presentan cierta anisotropía o inhomogeneidad. De forma complementaria, se analizarán los precedentes en el estudio de la orientación de muestras poliméricas con base polietileno no espumadas y el estudio del índice de cristalinidad mediante diferentes técnicas de análisis experimental. En el Capítulo 3 se aplicarán todas estas consideraciones al estudio detallado de espumas de poliolefina.

2.3.1.1. Método de Ströbl-Hagedorn.

Como se ha mostrado anteriormente, el espectro Raman de una poliolefina está formado por diferentes bandas espectrales, estas vibraciones pueden asociarse a movimientos en las diferentes fases del polímero [49-52]. En la Tabla 2.3.1 se ilustra la posición, modo de vibración, especie de simetría y la fase asociada a cada una de ellas, para la región del espectro Raman de modos internos (1000-1600 cm^{-1}).

Tabla 2.3.1. Asignaciones de las bandas del espectro Raman del PE con el contenido de fase y especies de simetría.

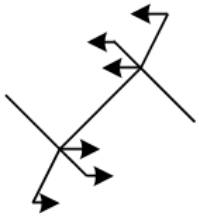
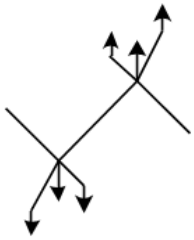
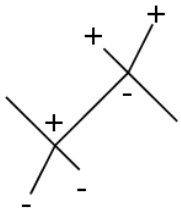
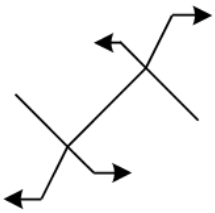
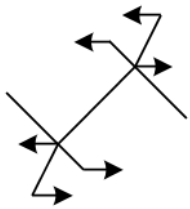
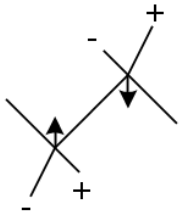
Posición del pico (cm^{-1})	Modo	Fase asociada	Especies de Simetría
1064	ν_+ (C-C)	Cristalina + Amorfa trans	$B_{2g}+B_{3g}$
1080	ν_s (C-C)	Amorfa	-
1131	ν_+ (C-C)	Cristalina + Amorfa trans	A_g+B_{1g}
1170	γ_r (CH_2)	Cristalina + Amorfa	A_g+B_{1g}
1295	γ_t (CH_2)	Cristalina	$B_{2g}+B_{3g}$
1305	γ_t (CH_2)	Amorfa	-
1370	γ_w (CH_2)	Cristalina + Amorfa	$B_{2g}+B_{3g}$
1416	δ (CH_2)	Cristalina	A_g
1440	δ (CH_2)	Amorfa trans (interfase)	A_g+B_{1g}
1460	δ (CH_2)	Amorfa	A_g+B_{1g}

Nota: (ν_s = stretching, ν_+ = skeletal, γ_t = twisting, γ_r = rocking, γ_w = wagging y δ = bending).

Como resumen de la tabla previa, se puede decir que los modos esqueletales (1064 y 1131 cm^{-1}) son altamente sensibles a la orientación molecular y al estiramiento de las cadenas. La región centrada en 1295 cm^{-1} puede ser usada como estándar interno del conjunto del espectro para el polietileno y por último, los modos *bending,* centrados entre 1460 y 1416 cm^{-1}, reflejan propiedades asociadas al empaquetamiento de las cadenas cristalinas en este tipo de materiales. Parte de estas afirmaciones se

pueden visualizar de manera sencilla en la Figura 2.3.1 observando los movimientos asociados a las principales vibraciones de la tabla anterior.

Con estas premisas, en polietileno ha sido muy habitual el uso del método de Ströbl-Hagedorn [49] para la determinación del índice de cristalinidad por medio del análisis de bandas asociadas a las diferentes fases cristalina, amorfa e interfase. El área del pico localizado en 1416 cm^{-1} está directamente relacionado con la cristalinidad ortorrómbica de la estructura del PE, así mismo, establece otra bandas de referencia para la evaluación del contenido de la fase amorfa (1305 o 1080 cm^{-1}). La interfase se determina como diferencia entre la unidad y el valor del contenido amorfo y cristalino.

1060 cm^{-1}	**1131 cm^{-1}**	**1170 cm^{-1}**
		
1295 cm^{-1}	**1370 cm^{-1}**	**1416 cm^{-1}**
		

Nota: Las flechas representan los movimientos en el plano del papel, mientras que los signos +/- ilustran los movimientos hacia fuera y dentro del plano del papel, respectivamente.

Figura 2.3.1. Movimientos de la cadena de carbono y grupos CH_2 de las vibraciones Raman.

De este modo, el contenido de las tres fases se determina con las ecuaciones (2.1):

$$\text{Fase Cristalina:} \quad \alpha_c = 100\,\frac{I_{1416}}{(I_{1295+}I_{1305} + I_{1269})0.45}$$

$$\text{Fase Amorfa:} \quad \alpha_a = 100\,\frac{I_{1305}}{(I_{1295+}I_{1305} + I_{1269})} \qquad (2.1)$$

$$\text{Interfase:} \quad \alpha_b = 1 - \alpha_c - \alpha_a$$

Donde I_{1416} y I_{1305} son las áreas calculadas para los respectivos desplazamientos Raman. El porcentaje de fase cristalina ortorrómbica, expresado por α_c, es el cociente de la banda en 1416 cm^{-1} y el llamado estándar interno del polietileno, formado por la

suma de las áreas presentes en 1295, 1305 y 1269 cm^{-1}. La constante 0.45 se obtiene del análisis experimental [53].

El porcentaje de fase amorfa, α_a, es el cociente del área de las bandas 1305 cm^{-1} y el estándar interno del PE. También se admite mediante este método el uso del hombro situado en 1080 cm^{-1} para el cálculo del porcentaje amorfo, con la introducción de una constante de 0.79 [49, 53]. Este doble cálculo del contenido en fase amorfa permite validar el método y el análisis de bandas realizado a través de la obtención de valores similares por ambas vías.

En algunos estudios bibliográficos se asume que un modelo de dos fases (cristalina y amorfa) podría describir la estructura del PE, sin embargo generalmente se acepta que esta interpretación no describe de manera completa la morfología de un material semicristalino. La existencia de una tercera fase intermedia ha sido confirmada mediante análisis experimental por muy diversas técnicas, entre ellas, espectroscopía Raman [49, 54], difracción de rayos X a ángulos bajos [55] y experimentos de resonancia magnética nuclear [56]. En estos modelos de tres fases se admite que la interfase, localizada entre los límites de separación de fases cristalina y amorfa [49, 53, 55], se compone de segmentos de cadena con orientación preferencial *trans* sin que exista un empaquetamiento regular lateral. Mediante el método de Ströbl-Hagedorn, α_b, se obtiene por diferencia de las fases calculadas con anterioridad, como se ilustra en las ecuaciones (2.1).

Por tanto, este método posibilita el cálculo del porcentaje del contenido de cada una de las fases en materiales con base polietileno, no habiendo sido aplicado con anterioridad al estudio de poliolefinas espumadas. Para su aplicación es necesario considerar ciertos criterios que serán expuestos en el siguiente apartado. Por esta razón, los resultados obtenidos de la aplicación de las ecuaciones (2.1) a lo largo del Capítulo 3 serán representados con la notación I_c, I_a e I_b, para no confundir estos valores con el verdadero cálculo del contenido cristalino, amorfo y de interfase.

2.3.1.2. Más allá del Método de Ströbl-Hagedorn: Aproximación de Lagarón.

Los resultados del contenido de fases obtenidos mediante la aplicación del método de Ströbl-Hagedorn son válidos para el análisis de estructuras homogéneas e isotrópicas. Sin embargo, como se verá en las medidas experimentales realizadas en el Capítulo 3, los espectros micro-Raman de los diferentes elementos de las celdas (paredes, aristas y vértices celulares) no se realizan sobre estructuras homogéneas sino sobre elementos que pueden estar orientados en diferentes proporciones. Lagarón y colaboradores [57] documentaron, en su estudio de distintas planchas sólidas en base

polietileno sometidas a diferentes condiciones de estiramiento, que el método de Ströbl-Hagedorn no era susceptible de ser utilizado para extraer información cuantitativa si existía una orientación previa en las muestras analizadas.

En su aproximación, Lagarón [57] realiza una medida de la orientación molecular mediante la razón de los modos esqueletales del espectro Raman. De este modo, es posible obtener un factor K´ para la plancha sólida supuesta isotrópica e insertar este factor en las ecuaciones del método de Ströbl-Hagedorn aplicadas a cada elemento de la estructura, con una determinada orientación, de modo que sea posible aplicar el método para el caso de espumas de polietileno como sigue:

$$\left(\frac{I_{1130}}{I_{1060}}\right)_{\substack{Muestra\\Isotrópica}} = K'\left(\frac{I_{1130}}{I_{1060}}\right)_{\substack{Muestra\\Orientada}} \quad ; \quad I_c^{\,co} = I_c K' = \frac{I_{1416}}{(I_{1295+}I_{1305} + I_{1269})0.45}K' \quad (2.2)$$

El superíndice *co* representa la obtención de la cristalinidad ortorrómbica sin influencia del efecto de la orientación. Para la aplicación del método, será necesario medir experimentalmente los espectros de los elementos orientados, aristas y paredes celulares en direcciones paralela y perpendicular con respecto al haz láser, de este modo será posible obtener $I^{co}{}_c$ de cada elemento. Los valores del método de Ströbl-Hagedorn así calculados, ya podrán denominarse α_c, α_a y α_c, pues representan la cristalinidad macroscópica.

2.3.1.3. Estudio de la morfología polimérica.

Diferentes autores [7, 9, 57-59] han señalado algunos indicios que proporcionaban información sobre las diferentes estructuras que podían estar presentes en los elementos estructurales de una espuma (aristas, vértices y paredes celulares), pudiendo existir en ellos diferentes morfologías fruto de su proceso de formación. Sin embargo, estos trabajos no presentaban un estudio sistemático de las diferencias morfológicas de cada una de las estructuras de una espuma. Estos precedentes se explican en el Capítulo 3. De forma paralela, existen en la bibliografía [2, 4, 60-69] estudios detallados de la orientación molecular para el caso de muestras sólidas, como por ejemplo muestras de film en condiciones de fuerte estiramiento o fibras poliméricas altamente orientadas.

Los estudios de la morfología polimérica mediante espectroscopía Raman en polímeros sólidos [60, 62, 64, 66-69] están basados habitualmente en el análisis y cuantificación de los modos esqueletales del polietileno, localizados en los números de onda 1131 y 1060 cm^{-1}, con modos de simetría A_g+B_{1g} y B_{2g}+B_{3g}, respectivamente. Estas vibraciones proveen de una estimación adecuada de la orientación polimérica

pues se refieren a movimiento completos del esqueleto de la cadena de carbono, como puede observarse en la Figura 2.3.1. Adicionalmente, a lo largo del Capítulo 3, se analizarán las interdependencias de otros modos de vibración Raman y su relación con el grado de orientación molecular [60].

En el caso de experimentos Raman en configuración polarizada existen publicaciones en polímeros sólidos que evidencian que la espectroscopía Raman provee de información a cerca de la orientación molecular en polietileno [65]. Estos estudios se basan principalmente en el análisis de los modos de vibración con simetría A_g, resultando en la recogida de los espectros que su intensidad es mayor cuando la dirección de orientación está en línea con la dirección de polarización del haz incidente. Esta observación será visible, por ejemplo, para el modo esqueletal en 1131 cm^{-1} [63-64]. Del mismo modo se espera que la tendencia de las bandas del espectro situadas en 1416 y 1170 cm^{-1} con el estiramiento sea similar, mientras que la banda de 1295 cm^{-1}, sin simetría A_g, permanezca inalterada [61]. Todos estos aspectos serán analizados para espumas de poliolefina en el Capítulo 3.

En esta investigación y a través de la realización de espectros Raman en diferentes configuraciones (polarizada o no polarizado) en diferentes puntos de enfoque micro-Raman, ha sido posible determinar el grado de orientación de la microestructura de una espuma en sus diferentes elementos. Estos resultados que se recogerán en el Capítulo 3, se encuentran publicados parcialmente en la referencia [70] de este capítulo.

2.3.1.4. Estudio de la cristalinidad mediante diferentes técnicas.

Existen diversas técnicas para evaluar la cristalinidad en materiales poliméricos. Estos métodos incluyen desde los ensayos ya citados de espectroscopía infrarroja y micro-Raman [49, 60] y otros como medidas de densidad [71-73], entalpía de fusión (DSC) [71, 74, 75], difracción de rayos X a ángulos altos (WAXS) [76-77] y resonancia magnética nuclear (NMR) [78-80], entre otros.

Cada técnica suministra valores de cristalinidad ligeramente diferentes, reflejando la sensibilidad de cada una de ellas a la estructura de las fases [81]. En general, se admite que las cristalinidades obtenida mediante Raman, DSC y rayos X suministran valores equivalentes porque reflejan únicamente la contribución de todos los segmentos cristalinos en configuración *all-trans.* Sin embargo, estos datos suelen ser inferiores a los determinados mediante medidas de densidad. Por otro lado, si al contenido cristalino obtenido mediante espectroscopía Raman se le suma la fracción correspondiente a la interfase, se obtendrá un valor similar a la cristalinidad calculada mediante las medidas de densidad [49, 60, 71-73].

Sin embargo, existen diversas publicaciones donde se presentan resultados que se desvían de la teoría generalmente aceptada en las diferentes técnicas. En los siguientes puntos se resumen las principales divergencias encontradas en la bibliografía:

- El índice de cristalinidad obtenido mediante espectroscopía Raman era sustancialmente más bajo que el determinado mediante técnicas calorimétricas con DSC [57, 82-84]

- La coincidencia entre los valores de cristalinidad de DSC y Raman dependía del contenido cristalino de la muestra analizada [81, 85]; e incluso analizando únicamente el porcentaje de segmentos all-trans [60, 86] se concluyó que los datos obtenidos mediante espectroscopía Raman eran mayores que los resultantes de DSC.

- El índice de cristalinidad obtenido mediante WAXD es generalmente superior al resultante de las medidas de DSC en la mayor parte de las investigaciones [71-72, 74, 75, 82, 84, 85, 87], documentándose en la bibliografía diferencias del 3 al 20% para el conjunto de materiales estudiados. Sin embargo, valores un 5% menores en WAXS que en DSC fueron determinados por Chattopadhyay [88]. En otras investigaciones [77, 84], los valores suministrados mediante DSC proporcionaban valores superiores para materiales con un alto contenido de ramificaciones. Incluso, Glotin y Mandelkern [85] sugirieron la necesidad de analizar las medidas de WAXS mediante un modelo de tres fases para materiales de alto contenido cristalino.

- El contenido cristalino obtenido de las medidas de densidad es generalmente mayor que el obtenido del método de Ströbl-Hagedorn [72, 82]. Si se suman las contribuciones de la interfase y la fase cristalina, ambas técnicas suministrarán valores similares [86]. Algunas excepciones pueden encontrarse en la literatura [71, 88], donde los valores de cristalinidad mediante medidas de densidad y WAXS fueron similares, determinando que el contenido de interfase estaba incluido en los resultados provenientes de WAXS en materiales con bajo contenido de fase desordenada.

De los cuatro puntos anteriores se puede extraer que existen importantes divergencias en el estudio de la cristalinidad que se alejan de la teoría generalmente aceptada. Las muestras analizadas en la revisión de estudios presentada cubren un amplio abanico en diferentes tipos de materiales poliméricos (fibras, films, planchas sólidas, etc), sin embargo, no se encuentran publicaciones que hagan referencias a estas mismas medidas de cristalinidad para espumas de poliolefinas, motivo por el cual se decidió realizar este análisis (Capítulo 3). Por esta razón, después de concluir el análisis mediante espectroscopía micro-Raman de los diferentes elementos

estructurales de una espuma (arista, vértice y pared celular) es interesante obtener un valor de cristalinidad macroscópica para compararla con los valores obtenidos mediante DSC y WAXS. En el caso de los materiales espumados, la obtención de la cristalinidad mediante medidas de densidad no es viable, pues se requeriría de un método alternativo de alta precisión para determinar la porosidad, no siendo sencillo de realizar en materiales de celda cerrada.

2.3.2. Propiedades Radiativas: Coeficiente de extinción.

Para el estudio de las propiedades radiativas y la conductividad térmica en espumas de poliolefina de celda cerrada se presenta, en el Capítulo 4, la medida del coeficiente de extinción en materiales fabricados mediante diferentes tecnologías de espumado. Los resultados obtenidos experimentalmente mediante espectroscopía infrarroja son necesarios para el cálculo del término radiativo de la transferencia térmica total de un material. Cabe citar que los resultados de esta investigación fueron publicados en la referencia [89] de este capítulo.

En los siguientes puntos se describirán las consideraciones previas que han permitido cuantificar el coeficiente de extinción de espumas de poliolefina, así como los modelos y aproximaciones que han permitido calcular los términos de transferencia térmica que dan lugar al cálculo de la conductividad total de una espuma en base poliolefina mediante métodos experimentales. En el segundo punto, se expondrán las bases del modelo de Glicksman para la obtención del coeficiente de extinción, modelo que será comparado con los resultados experimentales en el Capítulo 4. Por último, se exponen algunos otros modelos y avances en el estudio de la transferencia térmica de materiales espumados.

2.3.2.1. Transferencia Térmica: Cálculo de la conductividad en espumas.

Los modelos de transferencia térmica en materiales espumados son conocidos y han sido verificados mediante su aplicación a distintos materiales celulares. Entre ellos, destacan los estudios en espumas rígidas de poliuretano (PU) [90-92]. Sin embargo, existen modelos alternativos aplicados al estudio de espumas de poliestireno (PS) en la denominada aproximación de *Williams* y *Aldao* [16] cuyo resultado será presentado y aplicado en el Capítulo 4.

La conductividad de un material poroso se puede expresar, en términos aditivos, como la suma de cuatro términos independientes [92, 93-97]. Estos cuatro mecanismos de transferencia de calor son: la convección del gas presente en las celdas, la conducción térmica a través de la fase gaseosa, la conducción térmica a través de la

fase polimérica (paredes y aristas de las celdas del polímero sólido) y la radiación térmica. En las ecuaciones (2.3) se ilustra la suma aditiva de los términos anteriores. En los siguientes puntos, se explican de forma breve, estas contribuciones.

$$\lambda_{Total} = \lambda_{Convección} + \lambda_{Conducción} + \lambda_{Radiación}$$
$$\lambda_{Conducción} = \lambda_{gas} + \lambda_{sólido} \tag{2.3}$$

A. Convección en la Fase Gaseosa.

Las corrientes de convección del gas encerrado en las celdas solamente afectarán al sistema cuando exista suficiente espacio como para que el gas pueda desplazarse dentro de ellas. Teóricamente se ha establecido que no existe convección para espumas cuyo diámetro de poro sea menor que 4 mm [24, 93]. Una de las razones por las que en aislamiento térmico las espumas de celda cerrada son preferibles a las de celda abierta es precisamente por la eliminación de este término.

B. Conducción a través de la Fase Gaseosa.

De forma general, las espumas poliméricas de baja densidad son materiales compuestos por dos fases, sólida y gaseosa, dónde esta última es mayoritaria. Aproximadamente, el 95% del volumen de la espuma estará compuesto de gas, por lo que la conductividad térmica de la espuma dependerá en gran medida del gas que la forme. Este es el motivo de incluir, en algunos casos, dentro de la estructura celular gases con conductividad más baja que la del aire. Si se denomina V_g a la fracción de volumen de gas presente en la espuma y λ_g a la conductividad del gas que la forma, en nuestro caso aire (λ_{aire}=0.0263 W/m K), es posible expresar la conducción a través de la fase gaseosa como:

$$\lambda_{gas} = V_g \lambda_g \tag{2.4}$$

C. Conducción a través de la Fase Sólida.

La segunda contribución a tener en cuenta en el término de conducción es la producida por la fase sólida del polímero. Aunque su porcentaje con respecto a la fase gaseosa es muy bajo no es posible despreciar esta contribución pues la conductividad del polímero es un orden de magnitud superior a la del aire.

Para determinar la conducción a través de la fase sólida, se parte de la siguiente aproximación geométrica: suponiendo que las espumas tienen celdas formadas por cubos, 2/3 partes de las paredes celulares y 1/3 de las aristas estarán orientadas

paralelamente al gradiente de temperaturas. De esta forma y considerando que la conducción estará repartida entre aristas y paredes celulares, se obtiene:

$$\lambda_{sólido} = \lambda_{aristas} + \lambda_{paredes} = \frac{1}{3} V_s f_e \lambda_s \sqrt{\frac{a}{b}} + \frac{2}{3} V_s (1 - f_e) \lambda_s \left(\frac{a}{b}\right)^{1/4} \quad (2.5)$$

Para a ≈ b: $\lambda_{sólido} = \lambda_{aristas} + \lambda_{paredes} = \frac{1}{3} V_s f_e \lambda_s + \frac{2}{3} V_s (1 - f_e) \lambda_s = \frac{1}{3} (2 - f_e) V_s \lambda_s$

Donde V_s representa la fracción de volumen que ocupa el sólido en la espuma, λ_s la conductividad térmica medida experimentalmente del polímero sólido del que procede la espuma y f_e la fracción de masa localizada en las aristas celulares. Por otro lado, *a* y *b* representan el diámetro celular en la dirección paralela y perpendicular a la dirección del flujo de calor, respectivamente. El hecho de introducir la anisotropía de las celdas aumentará la contribución del término de conducción en la fase sólida a medida que la relación *a/b* crezca, es decir, cuando las celdas se alarguen en la dirección paralela al flujo de calor. En las muestras objetos de esta investigación, los materiales microscópicamente son isótropos, por ello es posible adoptar la equivalencia a≈b y simplificar la ecuación.

D. Radiación Térmica.

El proceso radiativo ha sido modelizado como radiación viajando a través de planos paralelos opacos con una separación igual al tamaño de celda [90-92]. La conductividad radiativa se escribía entonces como:

$$\lambda_r = 4 \frac{\varepsilon \sigma T^3 \phi}{2 - \varepsilon} \quad (2.6)$$

Siendo ε la emisividad, σ la constante de Stefan-Boltzmann y T la temperatura a la que se realiza el experimento. Otros autores [16, 92] daban expresiones similares a la anterior que diferían en las constantes usadas. Más adelante, Schuetz y Glicksman [93, 98-99] midieron la transmisividad en espumas de poliuretano considerando que las paredes de sus celdas no eran opacas, dado que la ecuación (2.6) subestima la contribución radiativa del calor transferido.

El proceso de radiación comprende el transporte de energía por medio de ondas electromagnéticas y la atenuación en forma de reflexión, absorción o dispersión. En aplicaciones prácticas, la radiación viaja tan sólo una corta distancia (l_{mf}, camino libre medio) antes de ser absorbida, reflejada o atenuada por el medio, en este caso aristas y paredes celulares. Como esta distancia es menor a 1 mm, se puede modelizar este proceso por medio de la denominada aproximación de difusión. En la *Aproximación de*

Difusión el flujo es proporcional al gradiente local de potencial, en este caso, el poder emisivo del cuerpo negro ($e_b = \sigma T^4$). El flujo radiativo, $q_r(x)$, se puede escribir del siguiente modo:

$$q_r(x) = \frac{4}{3K_{e,R}}\frac{\partial e_b}{\partial x} = \frac{-16\sigma T^3}{3K_{e,R}}\frac{\partial T}{\partial x} = -\lambda_r \frac{\partial T}{\partial x} \xrightarrow{\text{Ec. de Rosseland}} \lambda_r = \frac{16n^2\sigma T^3}{3K_{e,R}} \qquad (2.7)$$

donde n es el índice de refracción efectivo, que puede tomarse como n=1 para espumas de alta porosidad, aproximación adecuada para materiales que contienen más de un 95% de su volumen ocupado por gas, como es el caso de las espumas poliméricas objeto de esta investigación. La aproximación de Rosseland es válida para medios que absorben y dispersan isotrópicamente, $K_{e,R}$ es el coeficiente de extinción medio de Rosseland definido por la expresión [100-102]:

$$\frac{1}{K_{e,R}} = \frac{\int_0^\infty \frac{1}{K_{e,\lambda}}\frac{\partial e_{b,\lambda}}{\partial T}d\lambda}{\int_0^\infty \frac{\partial e_{b,\lambda}}{\partial T}d\lambda} = \int_0^\infty \frac{1}{K_{e,\lambda}}\frac{\partial e_{b,\lambda}}{\partial e_b}d\lambda \qquad (2.8)$$

Estos modelos suministran buenos resultados para espumas aislantes, la principal dificultad reside en predecir las propiedades radiativas de estos materiales complejos compuestos de dos fases a través de la medida del coeficiente de extinción. Otros aproximaciones a este estudio se pueden encontrar en [94, 99].

En el Capítulo 4, se presentarán las bases de la obtención experimental del coeficiente de extinción mediante aplicación de la Ley de Lambert-Beer a los espectros infrarrojos obtenidos en modo transmisión. Este valor experimental del coeficiente de extinción para cada número de onda está representado en la ecuación (2.8) por $K_{e,\lambda}$.

2.3.2.2. Predicción del coeficiente de extinción: Modelo de Glicksman

Hasta la década de los 80 del siglo pasado no se realizó la primera medida experimental del coeficiente de extinción en materiales poliméricos. Fue *L.R Glicksman* [93, 98-99] quien midió la transmisividad de espumas de poliuretano partiendo de diferentes aproximaciones al modelo de transferencia térmica total, para la contribución de las paredes y aristas celulares [93, 103].

Glicksman modeló la estructura de los distintos elementos estructurales de la espuma, proponiendo una ecuación para obtener el coeficiente de extinción de espumas

de poliuretano de celda cerrada. En su estudio consideró que las aristas estaban orientadas al azar y que en cada unión de tres de ellas no se producía dispersión.

La fracción de masa en las aristas (f_e) fue calculada en el modelo trazando triángulos equiláteros para determinar el área transversal. Con las suposiciones anteriores, *Glicksman* expresa el coeficiente de extinción asociado a las aristas celulares en función del diámetro celular (ϕ), la densidad de la espuma (ρ_f) y la densidad del polímero base (ρ_s) de la siguiente manera:

$$K_{Aristas} = 4.10 \frac{\sqrt{f_e \frac{\rho_f}{\rho_s}}}{\phi} \tag{2.9}$$

Donde la constante 4.10 está vinculada a la geometría de las celdas y al cálculo de la fracción de masa en las aristas. Además del efecto de la concentración de masa de polímero en las aristas, el modelo de *Glicksman* [93, 99, 103] incluye, en un segundo término aditivo, el efecto de las paredes celulares, añadiendo a la ecuación (2.9) el término correspondiente:

$$K_G = K_{Aristas} + K_{Paredes} \longrightarrow K_G = 4.10 \frac{\sqrt{f_e \frac{\rho_f}{\rho_s}}}{\phi} + (1 - f_e) \frac{\rho_f}{\rho_s} K_w \tag{2.10}$$

El primer término representa el coeficiente de extinción de las aristas de las celdas, consideradas éstas opacas. El segundo, denominado $K_{Paredes}$, la contribución de las paredes celulares consideradas delgadas. Por último, K_w representa el coeficiente de extinción del polímero base.

En el caso de espumas con paredes gruesas (δ >30μm), *Glicksman* encuentra la siguiente relación para K_H :

$$K_H = \frac{3.46\left(1 - e^{-2K_w\delta}\right)}{\phi\left(1 + e^{-2K_w\delta}\right)} \qquad \text{con} \qquad \delta = \frac{(1 - f_e)\phi\rho_f}{3.46\rho_s} \tag{2.11}$$

2.3.2.3. Otras investigaciones de las propiedades radiativas y el coeficiente de extinción en espumas poliméricas.

Paralelamente a los estudios de *Glicksman*, los investigadores *Doermann* [110] y *Kuhn* [94] propusieron modelos alternativos realizando distintas configuraciones geométricas de la estructura celular de espumas de poliestireno (PS) y poliuretano (PU).

A partir de este punto diferentes autores estudiaron la transferencia radiativa, bien desde modelos teóricos, bien desde medidas experimentales directas del coeficiente de extinción, en espumas de poliuretano [95, 105-106], espumas de poliimida [107], espumas fenólicas [108], en fibras aislantes [109], e incluso en espumas metálicas de celda abierta [110] y estudios preliminares en poliolefinas [24].

Ya en este siglo, en los últimos cinco años, han sido publicados diferentes y amplios estudios sobre la transferencia térmica. *Micco* y *Aldao* [111] presentaron en 2005, un análisis de los modelos existentes para la determinación de la contribución del término de radiación a la conductividad en espumas. Del mismo modo, *Plácido* [112] analizó los distintos modelos predictivos en función de la morfología celular de espumas de PS y PU. *Kaemmerlen* [113], en 2010, particularizó algunos estudios anteriores [94, 112] a los modelos predictivos establecidos para los vértices celulares correlacionando los resultados con la morfología celular.

Por último, distintos autores han publicado determinaciones experimentales en gran variedad de materiales. *Lasagabaster* [114] analizó la influencia del contenido de EVOH en el coeficiente de extinción de films de PP/EVOH. Del mismo modo, *Adamopoulus* [115] realizó un estudio paralelo en films compuestos de PS/fulereno determinando que el incremento del contenido de fulereno (C_{60}) aumentaba el coeficiente de extinción de los materiales. *Wu* y *Fan* [116-117] realizaron estudios comparativos del coeficiente de extinción en films de distinta naturaleza polimérica (PE, PA y PVA). Estos análisis del coeficiente de extinción en diferentes mezclas de materiales tienen por objeto la optimización de sus propiedades de aislamiento térmico.

2.3.3. Emisión de volátiles en materiales poliméricos.

El último bloque de esta investigación se basa en el estudio detallado de las emisiones de poliolefinas espumadas (Capítulo 5). Para este estudio se ha seleccionado una situación real en nuestro entorno regional: la emisión de volátiles procedentes de las partes plásticas de un automóvil. El olor que se percibe en los vehículos y que se asocia comúnmente con el controvertido "olor a nuevo" se debe al conjunto de emisiones de todos los materiales poliméricos que forman parte de su diseño interior.

Por otro lado, la emisión de volátiles puede tener efectos negativos para la calidad del aire que puede afectar a los pasajeros, e incluso a largo plazo, los componentes orgánicos volátiles (VOC) pueden llegar a formar una condensación en las lunas de los automóviles que dificultan la visión (denominado depósito de fogging). En la industria del automóvil, se ha identificado a los VOC como los principales responsables del *olor a nuevo* en los vehículos, y a los SVOC (componentes orgánicos semivolátiles) como los elementos que originan el depósito de fogging [118-119].

El estudio de las propiedades de emisión de espumas de poliolefina fabricadas por diferentes procesos no ha sido abordado en la bibliografía; en concreto, la técnica de obtención del nivel de emisión mediante GC/MS que se aplicará en el Capítulo 5 tampoco se localiza en ninguna publicación. Por otro lado, la medida de los depósitos de fogging bajo distintas normativas internas del sector, si son habituales en estudios internos de la industria del automóvil, no encontrándose ningún estudio detallado publicado para poliolefinas espumadas.

En los siguientes párrafos se realizará una breve revisión de las técnicas empleadas en los artículos más relevantes en el campo de la emisión de volátiles en materiales poliméricos.

En 2000, *Morvan* [120] aplica a espumas de poliuretano, empleadas en el recubrimiento interior de los automóviles, técnicas de detección de volátiles basados en Nariz Electrónica (EN), mediante el uso de diferentes sensores (MOS, MOSFET, CP), de cara a introducir una nueva técnica de análisis complementaria del análisis mediante GC/MS. Más adelante, los mismos autores publican [121] medidas comparativas entre sensores MOS-MOSFET y caracterización sensorial y química para el estudio de espumas de PU empleadas en los asientos de un vehículo. *Garrigues* [122] completó estos análisis en diferentes componentes de PVC de un vehículo con distintos sistemas EN y GC/MS modificados, el sistema acoplado MS permitía identificar que componentes químicos eran responsables de las diferencias, tal información no puede obtenerse con sistemas EN. Del mismo modo, *Guadarrama* [123], utilizando sensores con polímeros conductores, analizó las emisiones de ocho partes plásticas de un automóvil, incluyendo partes sólidas (EPDM, PP, PVC, etc.) y partes espumadas de PU.

En 2005, *Wensing* y colaboradores [124] presentaron un artículo de revisión a cerca de la emisión de plastificantes y retardantes de llama empleados en formulaciones plásticas de diferentes aplicaciones. Sus medidas de emisión estaban basadas en cámaras o celdas que permiten determinar el comportamiento de estos plásticos ante condiciones estandarizadas; en el marco de estos ensayos realizaban un ensayo de fogging a alta temperatura para predecir en tiempos relativamente cortos comportamientos a largo plazo [124-125].

Yoshida y Matsunaga [127] identificaron los componentes orgánicos volátiles presentes en la cabina de un automóvil, entre ellos hidrocarbonos alifáticos, aromáticos, halocarbonos, terpenos, esteres, alcoholes, etc. mediante análisis con GC/MS realizando un detallado análisis estadístico durante tres años y concluyendo que la temperatura es el factor de mayor influencia para el aumento de sus concentraciones.

En otras áreas de análisis, *Jo* [128] publicó en 2008, test realizados en cámara similares sobre muestras de ambientadores del mercado coreano, implementando la técnica del espacio en cabeza para el análisis de volátiles.

BIBLIOGRAFÍA.

[1]. Klempner, D. Frisch, C., (Eds.) *"Handbook of Polyolefin Foams and Foams Technology"*. Carl Hanser Verlag, Munich (1991).

[2]. Cunningham A. Hilyard N.C.; *"Physical behaviour of polymeric foams. An overview"* in *"Low density cellular plastic-physical basis of behaviour"*; Hilyard N.C., Cunningham A.(Eds.), Chapman and Hall (1994).

[3]. Mills, N.J.; *"Impact response"* in *"Low density cellular plastic-physical basis of behaviour"*; Hilyard, N.C.; Cunningham, A.(Eds.), Chapman and Hall (1994).

[4]. Gibson, L.J.; Ashby, M.F. "*Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England (1997).

[5]. Mills, N.J.; Fitzgerald, C.; Gilchrist, A.; Verdejo, R.; *Composites Science and Technology 63*, 2389 (2003).

[6]. De Saja, J.A.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Rodríguez-Méndez, M.L. *"Materiales: estructura, propiedades y aplicaciones"*. Thomson, España (2005).

[7]. Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *J. Macromol. Sci., Phys. B41*, 761-775 (2002).

[8]. Almanza, O. A.; Masso-Moreu, Y.;. Mills, N.J.; Rodríguez-Pérez, M.A. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys 42*, 3741-3749 (2004).

[9]. Almanza, O.A.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *Polymer 42*, 7117-7126 (2001).

[10]. Almanza, O.A.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Chernev, B.; De Saja J.A.; Zipper P. *European Polymer Journal 41*, 599-609 (2005).

[11]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Duijsens, A.; De Saja, J.A. *J. Appl. Polym. Sci. 68*, 1237-1244 (1998).

[12]. Almanza, O.A.; Rodríguez-Pérez, M.A; De Saja; J.A. *Cellular Polymers 18(6)*, 385-401 (1999).

[13]. Kumar, V. A.; Seeler, K. A. in "*Cellular and Microcellular Materi*als", Vol. 53, The American Society of Mechanical Engineers, New York (1994).

[14]. Leach, A. G. *J. Phys. D: Appl. Phys. 26*, 733-739 (1993).

[15]. Colishaw, P. G.; Evans, J.R.G., *J. Mater.Sci. 29*, 486-498 (1994).

[16]. Williams, R. J. J.; Aldao, C. M. *Polym. Eng. Sci. 23,* 293-299 *(1983).*

[17]. Bedeaux, D.; Kapral, R. *J. Chem. Phys. 79*, 1783-1789 (1983).

[18]. Mills, N.J.; Gilchrist, A. *Cellular Polymers 19*, 87-95 (1997).

[19]. Clutton, E. Q.; Rice, G. N. *Cellular Polymers 11,* 429-440 (1992).

[20]. Mills, N.J.; Zhu, H. *J.Mech. Phys. Solids 47*, 669-675 (1999).

[21]. Kraynik, A.M.; Neilsen, M.K.; Reinelt, D.A.: Warren, W.E.; „*Foam Micromechanics. In Structure and Rheology of Foams, emulsions and cellular solids"* In: Sadoc, F.; Rivier, N. (eds), "*Foams and Emulsions".* Kluwer Academic Pubishers, NATO ASI Series, The Netherlands. Pag. 259 (1999).

[22]. Puri, R. R.; Collington, K.T. *Cellular Polymers 7(1),* 57 (1988).

[23]. Almanza, O.A. "*Caracterización y Modelización de las Propiedades Térmicas y Mecánicas en Espumas de Poliolefinas"*, Tesis Doctoral (2000).

[24]. Almanza O.A.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *J. of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 38,* 993-1004 (2000)

[25]. Puri, R. R.; Collington, K.T. *Cellular Polymers 7*, 219 (1988).

[26]. Eaves, D. "Handbook of polymer foams". Rapra Technology Limited, Shawbury, UK (2004).

[27]. Árcos y Rábago, L.O. "*Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de Poliolefinas Fabricadas en un Proceso de Moldeo por Compresión"*, Tesis Doctoral (2002).

[28]. Hidalgo, F. *"Diseño optimizado de los parámetros de proceso de la fabricación de espumas de poliolefina reticulada mediante moldeo por compresión".* Tesis Doctoral (2008).

[29]. Rodríguez-Pérez, M.A. "*Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de Poliolefinas"*, Tesis Doctoral (1998).

[30]. ANAIP Y APME: Confederación Española de Empresarios de Plásticos y Asociación Europea de Productores de Plástico (2008).

[31]. Rubinson, K.A.; Rubinson, J.F. *Análisis Instrumental*, Pearson Educación S.A. Madrid (2001).

[32]. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A. *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw-Hill Madrid (2001).
[33]. Chang, R. *Principios Básicos de Espectroscopía*. Paraninfo Ediciones, Madrid (1983).
[34]. Contley, R.T. *Espectroscopía Infrarroja*. Ed. Alambra, Madrid (1979).
[35]. Bower, D.I.; Maddams, W.F. *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*. Cambridge University Press (1992).
[36]. Raman, C.V; Krishnan, K.S. *Nature 121*, 501 (1928).
[37]. Fox, J.J.; Martin, A.E. *Proc. R. Soc A 167*, 257 (1938).
[38]. Nielsen, J.R.; Woollett, A.H. *J. Chem. Phys 26*, 1391 (1957).
[39]. Nielsen, J.R.; Holland, R.F. *J. Mol. Spectroscopy 4*, 488 (1960).
[40]. Nielsen, J.R.; Holland, R.F. *J. Mol. Spectroscopy 6*, 394 (1961).
[41]. Snyder, R.G.; Schachtschneider, J.H. *Spectrochimica Acta 19*, 85 (1963).
[42]. Snyder, R.G. J. *Chem. Phys.47*, 1316 (1967).
[43]. Grob, R.L. *Modern Practice of Gas Chromatography*. John Wiley & Sons, New York (1985).
[44]. Harris, D.C. Análisis Químico Cuantitativo. Reverté. 2ª edición, Barcelona (2001).
[45]. Willoughby, B.G.; Golby, A.; Davies, J.; Cain, R. *Polymer Testing 22*, 553-570, (2003).
[46]. Maddams, W.F. *Spectrochim. Acta 50A*, 1994 (1967).
[47]. Hendra, P.J.; Jones, C.; Warnes, G. *Fourier Transform Raman Spectroscopy: Instrumentation and Chemical Applications*, Ellis Horwood, New York (1991).
[48]. Siesler, H.J.; Holland-Moritz, K. *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*, Marcel Dekker, New York (1980).
[49]. Strobl, C.R.; Hagedorn, W. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. 16*, 1181-1193 (1978).
[50]. Keresztury, G.; Foldes, E. *Polym. Testing 9*, 329 (1990).
[51]. Failla, M.; Alamo, R.G.; Mandelkern, L. *Polym. Testing 11*, 151 (1992).
[52]. Rull, F.; Prieto, A.C.; Casado, J.M.; Sobrón, F.; Edwards, H.G.M. *J. Raman Spectroscopy 24*, 545 (1993).
[53]. Mandelkern, L.; Alamo, R.G.; Kennedy, M.A. *Macromolecules 23*,4721-4723 (1990).
[54]. Mutter, R.; Stille, W.; Ströbl, G. *J. Polym. Sci. Polym. Part B: Polym. Phys. 31*, 99-105 (1993).
[55]. Stribeck, N.; Alamo, R.G.; Mandelkern, L.; Zachmann, H.G. *Macromolecules 28*, 5029-5036 (1995).
[56]. Choi, C.; Bailey, L.; Rudi, A.; Pintar, M.M. *J. Polym. Sci. Polym. Part B: Polym. Phys 35*, 2551-2558 (1997).
[57]. Lagarón, J.M.; Dixon, N.M.; Reed, W.; Pastor, J.M.; Kip, B.J. *Polymer 40*, 2569-2586 (1999).
[58]. Sims, G.L.A.; Khunniteekool, C. *Cell. Polym. 13*, 137-146 (1994).
[59]. Zipper, P.; Djoumaliisky, S. *Macromol. Symp. 181*, 421-428 (2002).
[60]. Fagnano, C.; Rossi, M.; Porter, R.S.; Ottani, S. *Polymer 42*, 5871-5883 (2001).
[61]. Merino, J.C.; Pastor, J.M.; De Saja, J.A. *Polymer* 26, 383-388 (1985).
[62]. Bentley, P.A.; Hendra, P.J. *Spectrochimica Acta Part A* 51, 2125-2131 (1995).
[63]. Citra, M.J.; Chase, D.B.; Ikeda, R.M.; Gardner, K.H. *Macromolecules 28*, 4007-4012 (1995).
[64]. Gururajan, G.; Ogale, A.A. *J. Raman Spectrosc. 40*, 212-217 (2009).
[65]. Pigeon, M.; Prud´homme, R.E.; Pèzolet, M. *Macromolecules 24*, 5687-5694 (1991).
[66]. Lafrance, C.P.; Chabot, P.; Pigeon, M.; Prud´homme, R.E.; Pezolet, M. *Polymer 34*, 5029-5037 (1993).
[67]. López Quintana, S.; Schmidt, P.; Dybal, J.; Kratochvíl, J.; Pastor, J.M.; Merino, J.C. *Polymer 43*, 5187-5195 (2002).
[68]. Schmidt, P.; Baldrian, J.; Scudla, J.; Dybal, J.; Raab, M.; Eichhorn, K.J. *Polymer 42*, 5321-5326 (2001).
[69]. Nevalainen, K.; MacKerron, D.H.; Everall, N.J.; Kuusipalo, J. *Materials Chemistry & Physics 101*, 103-111 (2007).
[70]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Campo-Arnáiz, R.A.; Aroca, R.; De Saja, J.A. *Polymer 46*, 12093-12112 (2005).

[71]. Isasi, J.R., Mandelkern, L.; Galante, M.J.; Alamo, R.G. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys 37*, 323-334 (1999).
[72]. Russell, K.E.; Hunter, B.K.;Heyding, R.D. *European Polymer Journal 29*, 211-217 (1993).
[73]. Richardson, M.J.; Flory, P.J.; Jackson, J.B. *Polymer 4*, 221 (1963).
[74]. Xu, X.; Xu, J.; Feng, L.; Chen, W. *J. Appl. Polym. Sci. 77*, 1709-1715 (2000).
[75]. Moly, K.A.; Radusch, H.J.; Androsh, R.; Bhagawan, S,S,; Thomas, S. *European Polymer Journal 41*, 1410-1419 (2005).
[76]. Huo, P.; Cebe, P. *Colloid Polym. Sci. 270*, 840 (1992).
[77]. Sajkiewicz, P.; Hashimoto, T.; Saijo, K.; Gradys, A. *Polymer 46*, 513-521 (2005).
[78]. Ryan, A.J.; Bras, W.; Mant, G.R.; Derbyshire, G.E. *Polymer 35*, 4537-4544 (1994).
[79]. Earl, W.L.; Vanderhart, D.L. *Macromolecules 12*, 762 (1979).
[80]. Kitamura, R.; Horri, F.; Murayama, K. *Macromolecules 19*, 636 (1985).
[81]. Mandelkern, L. "*Physical Properties of Polymers"*. American Chemical Society, Washington (1993).
[82]. Cherukupalli, S.S.; Ogale, A.A. *Polym. Engineer, and Sci. 442*, 1484-1490 (2004).
[83]. Paradkar, R.P.; Sakhalkar, S.S.; He, X.; Ellison, M.S. *J. Appl. Polym. Sci. 88*, 545-549 (2003).
[84]. Lagarón, J.M.; López-Quintana, S; Rodríguez-Cabello, J.C.; Merino, J.C.; Pastor, J.M. *Polymer 41*, 2999-3010 (2000).
[85]. Glotin, M.; Mandelkern, L. *Colloid & Polymer Science 260*, 182-192 (1982).
[86]. Rodríguez-Cabello, J.C.; Martín-Monge, J.; Lagarón, J.M.; Pastor, J.M. *Macromol. Chem. Phys. 199*, 2767-2776 (1998).
[87]. Baker, A.M.E.; Windle, A.H. *Polymer 42,* 651-665 (2001).
[88]. Chattopadhyay, S.; Chaki, T.K.; Bhowmick, A.K. *J. Appl. Polym. Sci. 81*, 1936-1950 (2001).
[89]. Campo-Arnáiz, R.A.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Calvo-Cabezón, B.; De Saja, J.A. *J. of Polymer Sci. B Polymer Physics 43,* 1608-1617 (2005).
[90]. Skochdopole, R.E. *Chem. Eng. Progress 57(10),* 55-9 (1961).
[91]. Doherty, D.J., Hurt, R., Lester, G.R. *Chem. And Industry 30*, 1340-56 (1962).
[92]. Cunningham, A.; Sparrow, D.J. *Cellular polymers 5*, 327-342(1986).
[93]. Glicksman, L.R. In *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"* Chapter 5; Hilyard, N. C.; Cunningham, A., Eds.; Chapman & Hall: London (1994).
[94]. Kuhn, J.; Ebert, H.P. *International Journal of Heat and Mass Transfer 35 (7)*, 1795-1801 (1992).
[95]. Tseng, C.J.; Yamaguchi, M.; Ohmori, T. *Cryogenics 37*, 305-312 (1997).
[96]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Alonso, O.; Souto, J.; De Saja, J.A. *Polymer Testing 16*, 287-298 (1997).
[97]. Ball, G.W. Proceedings at IOM Polyurethanes Conference, Blackpool, UK. 10(4): 257 (1994).
[98]. Schuetz, M.A.; Glicksman, L.R. *Journal of Cellular Plastics 20 (2),*114-121 (1984).
[99]. Glicksman, L.R. *Cellular Polymer 10 (4),* 276-293 (1991).
[100]. Kreith, F.; Bohn, M.S. "*Principios de transferencia de calor*", Thomson, 6ªEd. (2002).
[101]. Holman, J.P., "*Heat tranfer*", McGraw-Hill, 9ª Ed. (2002).
[102]. Jones, H.R.N., "*Radiation heat transfer*", Astra Azteca. Oxford Sci. Publication.
[103]. Glicksman, L.R., Torpey, M. "*Radiation in foam insulation*". Proceeding of Polyurethane World Congress, Aachen, Germany (1987).
[104]. Doerman, D.; Sacadura, J.F. *J. Heat Transfer, Trans. ASME 118*, 88-93 (1996).
[105]. Baillis, D.; Sacadura, J.F. *J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 67,* 327-363 (2000).
[106]. Wu, J.W.; Sung, W.F.; Chu, H.S. *International Journal of Heat and Mass Transfer 42*, 2211-2217 (1999).
[107]. Caps, R.; Heinemann, U. *International Journal of Heat and Mass Transfer 40* (2), 269-280 (1997).
[108]. Tseng, C.J.; Kuo, K.T. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 72*, 349-359 (2002).

[109]. Nicolau, V.P; Raynaud, M; Sacadura, J.F. *Int. J. Heat Mass Transfer 37*, 311-324 (1994).
[110]. Zhao, C.Y.; Lu, T.J.; Hodson, H.P. *Int. J. Heat Mass Transfer 47*, 2927-2939 (2004).
[111]. De Micco, C.; Aldao, C.M. *J. Polymer Sci 43,* 190-192 (2205).
[112]. Plácido, E.; Arduini-Shuster, M.C.; Kuhn, *J. Infrared Physics & Technology 46*, 219-231 (2005).
[113]. Kaemmerlen, A.; Vo, C.; Asllanaj, F.; Jeandel, G.; Baillis, D. *J. of Quantiative Spectroscopy & Radiative Transfer 111,* 865-877 (2010).
[114]. Lasagabaster, A.; Abad, M.J.; Barral, L.; Ares, A. *European Polymer Journal 42*, 3121-3132 (2006).
[115]. Adamopoulus, G.; Heiser, T.; Giovanella, U.; Ould-Saad, S.;Van de Wetering, K.I et al. *Thin Solid Films 511-512*, 371-376 (2006).
[116]. Wu, H.; Fan J.; Qin, X.H.; Zhang, G.G. *Material Letters* (2007).
[117]. Wu, H.; Fan, J. *Polymer Testing 27*, 122-128 (2008).
[118]. Salthammer, T.; Bauhof, H.; Wensing, M. *Organic Indoor Air Pollutants*, Wiley-VCH, 105 (1999).
[119]. Ullrich, D.; Seifert, B.; Nagel, R. *Concentrations of volatile organic compounds inside new cars.* Paper from the 9th World Clean Air Congress, Montreal (1992).
[120]. Morvan, M.; Talou, T.; Gaset, A.; Beziau, J.F. *Sensors & Actuators B 69*, 384-388 (2000).
[121]. Morvan, M.; Talou, T.; Beziau, J.F. *Sensors & Actuators B 95*, 212-223 (2003).
[122]. Garrigues, S.; Talou, T.; Nesa, D.; Gaset, A. *Sensors & Actuators B 78*, 337-344 (2001).
[123]. Guadarrama, A.; Rodríguez-Méndez, M.L.; De Saja, J.A. *Analytica Chimica Acta 455*, 41-47 (2002).
[124]. Wensing, M.; Uhde, e.; Salthammer, T. *Science of the total Environment 339*, 19-40 (2005).
[125]. Möhle, K.; Wensing, M. *VDI-Bericht, vol. 1443*. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH; 775-785 (1999).
[126]. Verband der Automobolindustrie. *Richtlinie 276*. Frankfurt VDA (2000).
[127]. Yoshida, T.; Matsunaga, I. *Environmental Internacional 32*, 58-79 (2006).
[128]. Jo, W-K.; Lee, J-H.; Kim, M-K. *Chemosphere 70*, 1827-1834 (2008).

Capítulo 3

Estudio de la Morfología de Espumas de Poliolefina mediante Espectroscopía Micro-Raman.

3.1. Introducción al Estudio de la Morfología..... 67
3.1.1. Indicios para el análisis de la micro-morfología celular.....67
3.1.2. Investigación mediante espectroscopía micro-Raman de la morfología del polímero base.....69
3.2. Materiales..... 71
3.3. Dispositivos Experimentales de Caracterización..... 72
3.3.1. Caracterización previa de los materiales para el estudio espectroscópico.....72
3.3.1.1. Densidad de las espumas y de las planchas sólidas.....72
3.3.1.2. Caracterización de los parámetros microscópicos a través de medidas de SEM....73
3.3.1.3. Análisis térmico mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).....73
3.3.1.4. Difracción de Rayos-X (WAXS).....74
3.3.2. Espectroscopía micro-Raman.....75
3.3.2.1. Dispositivo Experimental de Espectroscopía m-Raman: Configuración estándar....75
3.3.2.2. Dispositivo Experimental de Espectroscopía m-Raman: Configuración polarizada.77
3.3.2.3. Tratamiento de los espectros previo al análisis de resultados.....79
3.4. Resultados..... 82
3.4.1. Caracterización de la estructura celular.....82
3.4.1.1. Tamaños de celda e isotropía.....82
3.3.1.2. Espesor de las paredes celulares y fracción de masa en las aristas.....83
3.4.2. Morfología polimérica.....84
3.4.2.1. Consideraciones previas: Análisis cualitativo.....84
3.4.2.2. Método de Ströbl-Hagedorn: Aplicación a espumas de poliolefina.....87
3.4.2.3. Homogeneidad de la morfología polimérica en una espuma.....88
A. Comparación entre espumas de diferentes materiales base.....93
B. Aplicación de Difracción de Rayos-X en configuración micro-foco.....96
C. Comparación con la plancha sólida.....98
D. Efecto de la composición química y la densidad de la espuma.....100
3.4.2.4. Estudio de la orientación molecular.....102
3.4.2.5. Estudio de la orientación (morfología polimérica) mediante el análisis de espectros micro-Raman polarizados.....112
3.4.3. Medida del índice de cristalinidad mediante distintas técnicas experimentales.....117
3.4.3.1. Índice de cristalinidad medido mediante DSC.....117
3.4.3.2. Índice de cristalinidad medido mediante WAXS.....118
3.4.3.3. Micro-Raman: Obtención de la cristalinidad "macroscópica": Procedimiento y resultados.....119
3.4.4. Comparación de los índices de cristalinidad suministrados por las distintas técnicas.....121
3.4.4.1. Índice de cristalinidad: WAXS vs DSC.....122
3.4.4.2. Índice de cristalinidad: WAXS, DSC vs Raman.....123
3.5. Conclusiones..... 126
Bibliografía..... 132

En este capítulo se analizará la morfología de espumas poliméricas en base poliolefina mediante espectroscopía micro-Raman en diferentes configuraciones de ensayo. Todos los materiales empleados han sido fabricados utilizando el proceso de disolución de nitrógeno gas. En el esquema de investigación seguido, en primer lugar se caracterizarán estructuralmente las espumas seleccionadas haciendo uso de distintas técnicas de análisis.

Posteriormente, haciendo uso del método de Ströbl-Hagedorn para el cálculo de las fases cristalinas, amorfa e interfase aplicado a medidas de espectroscopía micro-Raman, se analizarán los resultados en función del elemento estructural de la espuma. En este punto es posible analizar la homogeneidad de los elementos estructurales y comparar estos resultados con las medidas obtenidas a partir de la técnica de difracción de rayos X en configuración micro-foco. Por otro lado, aplicando medidas polarizadas y sin polarizar en espectroscopía micro-Raman al estudio de estos materiales, es posible conocer detalladamente la orientación molecular de aristas, paredes y vértices celulares. Por último, se ha realizado el cálculo del verdadero contenido de las fases cristalina, amorfa e interfase aplicando el método de Ströbl-Hagedorn con la aproximación de Lagarón, comparando los resultados obtenidos con los de otras técnicas habituales en el estudio del índice de cristalinidad en materiales poliméricos (DSC y WAXS).

3.1. INTRODUCTION AL ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA.

Como se mencionó en el Capítulo 2 (apartado 2.1), la estructura polimérica de las celdas en espumas de celda cerrada y baja densidad en base poliolefinas presentan forma poliédrica. Una buena aproximación de su estructura son los tetracaidecaedros, tal y como se contempla en el modelo de Kelvin [1-3].

En los siguientes puntos se presentan las evidencias preliminares que alentaron el estudio de la micro-morfología de los elementos constituyentes de una espuma en esta investigación, así como la elección de la espectroscopía Raman como una técnica adecuada para el análisis de estas estructuras microscópicas.

3.1.1. Indicios para el análisis de la micro-morfología celular en poliolefinas.

En un primer nivel de estudio, se podría asumir que la morfología (índice de cristalinidad, orientación, tamaño de las esferulitas, etc.) del polímero cristalizado que compone aristas, paredes y vértices en una espuma es la misma que la del polímero sólido previo al espumado. Sin embargo esta aproximación es discutible, ya que en la espuma el material debería tener características morfológicas diferentes, debido a las

condiciones en las que se forman sus distintos elementos. Este concepto de partida se sostiene en los siguientes argumentos:

- El proceso de espumado somete a los elementos estructurales a procesos de estirado que son característicos de cada uno de estos elementos.
- El material de partida está reticulado, hecho que podría influir en su organización molecular.
- El espesor de las paredes celulares en espumas de baja densidad se encuentra en el intervalo de 1 a 10 μm (ver Tabla 3.4.1). Estos tamaños pueden ser incluso más pequeños que las dimensiones típicas de una esferulita en el polímero de partida [4], tal y como aparece ilustrado en la Figura 3.1.1.a. En consecuencia, estas limitaciones dimensionales deben afectar el proceso de cristalización y de este modo diferir del que se produce en materiales de mayor grosor.
- Las aristas celulares se caracterizan por espesores típicos de 10 μm. Del mismo modo, el proceso de cristalización también debe tener características específicas en este elemento.

Por tanto, el espumado debe dotar al material de características diferenciadoras en la morfología del polímero base, según se trate de paredes celulares, aristas o vértices de la espuma dada. Esta idea ha sido sugerida en algunas investigaciones [4-7]. *Almanza* [4-5] estudiando espumas de celda cerrada de baja densidad y en base poliolefina con técnicas de microscopía, describió estructuras no esferulíticas en las paredes celulares, estableciendo además que la estructura celular y la morfología del polímero no eran variables independientes. De hecho, pudo entonces demostrarse que el diámetro de las unidades supramoleculares que forman la estructura está condicionado por el espesor de las paredes celulares, debido a las restricciones espaciales del polímero al cristalizar en un film de espesor muy reducido.

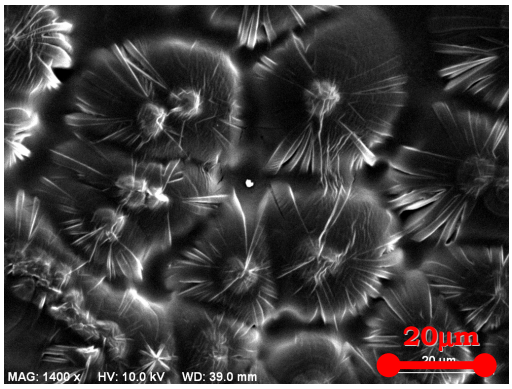
En la Figura 3.1.1 se presentan algunas evidencias de la estructura supramolecular en estos materiales. Cuando existen restricciones de espacio para su formación completa la forma adoptada puede diferir de la de una esfera, adoptando una forma similar a un *casquete semiesférico*, en el caso de espumas de poliolefina. También se pone de manifiesto la diferencia en el tamaño medio según se trate de un polímero sólido (Figura 3.1.1.a) o del mismo polímero espumado (Figura 3.1.1.b).

De un modo similar, mediante difracción de rayos X [7], se evidenciaron las diferencias en la microestructura de polipropileno espumado y del sólido no espumado procedente de inyección en molde.

Recientemente, Reglero y colaboradores [8], han demostrado que la reducción del espesor en las paredes celulares a niveles del orden de los 100 nm en copolímeros

amorfos basados en PMMA, producen efectos de confinamiento sobre el polímero base que incrementa de manera significativa su temperatura de transición vítrea.

a) Típicas esferulitas en planchas de polímeros sólidos (LDPE)



b) Unidades supramoleculares en paredes celulares de polímeros espumados (LD33 y LD45)

Figura 3.1.1. Micrografías SEM en polímeros sólidos y espumados atacados químicamente para revelar la microestructura de las esferulitas ($KMnO_4$ en H_2SO_4, ver [4] para mayor detalle).

3.1.2. Investigación mediante espectroscopía micro-Raman de la morfología del polímero base.

La medida experimental de estos pequeños elementos, paredes celulares, aristas y vértices, en distintos tipos de espumas se ve dificultada por el tamaño de la zona a analizar. Varias investigaciones [4, 6-7] realizadas con técnicas de difracción (WAXS y SAXS) en configuraciones locales de tamaños de haz de varios milímetros no resultaron adecuadas para la distinción de los elementos estructurales de una espuma de baja densidad, dando señales que fueron asociadas a la respuesta global del material.

Por esta razón, se recurre a la espectroscopía micro-Raman, bien en configuración estándar o polarizada, para la medición e identificación de la estructura con una alta resolución espacial. La polarización de la luz dispersada Raman contiene información útil de la simetría y actividad de las vibraciones, así como de otras propiedades relacionadas con la morfología de la muestra analizada, como es la orientación molecular [9-10].

El área de análisis con esta técnica puede llegar a ser de 1 μm^2 y los diferentes estudios realizados pueden aportar información de las proporciones de fases cristalina, amorfa e interfase, así como de otras características tales como la orientación o el estiramiento de cada uno de los elementos estructurales de la espuma.

Este conjunto de características en los elementos constituyentes de una celda no ha sido estudiado previamente en espumas. Uno de los objetivos de esta investigación es presentar las diferencias existentes en la morfología de aristas, vértices y paredes celulares, correlacionando, siempre que sea posible, con los valores obtenidos para el material base previo al proceso de espumado. Paralelamente, los valores obtenidos del índice de cristalinidad pueden ser relacionados con los obtenidos por otras técnicas de análisis (DSC, WAXS y estudios de Micro-foco WAXS).

3.2. MATERIALES.

Para el estudio por medio de la técnica de espectroscopía micro-Raman se eligieron diferentes tipos de poliolefinas: polietileno de alta densidad (HDPE), de baja densidad (LDPE), mezcla de los anteriores (HLPE) y un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA).

Estos cuatro tipos de material se presentan para el estudio en configuración de plancha sólida y en configuración de espuma. Todos los materiales han sido fabricados por medio del proceso de disolución de nitrógeno gas (ver apartado 2.1.1.2.A) por ZoteFoams Plc. (Croydon, U.K.). Las espumas resultantes están reticuladas y no poseen restos de agente espumante en su composición.

Los códigos de producto y su composición se reflejan en la Tabla 3.2.1.

Tabla 3.2.1. Espumas y polímeros bases empleados en la investigación.

	Código de producto	**Polímero Base**
Espumas	LD15	LDPE
	LD18	LDPE
	LD24	LDPE
	LD29	LDPE
	LD33	LDPE
	LD45	LDPE
	HD30	HDPE
	HL34	50% HDPE+50% LDPE
	VA35	EVA (9% VA)
Planchas Sólidas	LDPE	100% LDPE
	HDPE	100% HDPE
	HLPE	50% HDPE+50% LDPE
	EVA	EVA (9% VA)

Las espumas de LDPE, HDPE, HLPE y EVA presentan densidades comprendidas entre 16-43 kg/m^3. En el caso de las espumas de LDPE se dispone de cuatro materiales (LD15, LD29, LD33 y LD45) de distintas densidades para completar el estudio mediante espectroscopía micro-Raman de los diferentes elementos estructurales teniendo en cuenta esta característica. Por último, se ha experimentado con espumas de densidades similares pero distinta matriz polimérica (VA35, LD33, HL34 y HD30) para la evaluación de las diferencias vinculadas a la composición química.

3.3. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN.

Con el fin de tener caracterizados todos los materiales espumados y las planchas sólidas de los diferentes tipos de polímeros analizados, se ha realizado una caracterización previa de los materiales para así determinar su densidad y, a través de experiencias SEM, obtener los parámetros microscópicos representativos de las diferentes estructuras celulares de cada espuma.

Posteriormente, mediante técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción de rayos-X (WAXS), se ha calculado el índice de cristalinidad de estos materiales.

Parafraseando la literatura existente [11-31] se representa el índice de cristalinidad, habitualmente denotado por χ_c (%), con la nomenclatura (1-λ) con el subíndice de la técnica de cálculo empleada en cada caso. Así, $(1-\lambda)_{DSC}$ y $(1-\lambda)_{R-X}$, representarán el índice de cristalinidad calculado mediante DSC y difracción de rayos-X, cuyos valores oscilarán entre 0 y 1 para materiales completamente amorfos y cristalinos, respectivamente.

Por último, se efectuaron medidas espectrales mediante la técnica de análisis micro-Raman. En apartados sucesivos, se describe detalladamente el tipo de configuración de ensayo empleada (estándar o polarizada) y las distintas posiciones de la muestra, así como los métodos empleados en el ajuste de bandas de los espectros resultantes.

3.3.1. Caracterización previa de los materiales para el estudio espectroscópico.

3.3.1.1. Densidad de las espumas y planchas sólidas.

Los valores de densidad de las planchas sólidas (ρ_s) y espumas (ρ_f) de todos los materiales estudiados fueron medidos con una balanza AT261 de Mettler Toledo.

Dicho método recurre al Principio de Arquímedes, a partir del cual podemos determinar la densidad de un sólido haciendo uso de un líquido auxiliar de densidad conocida, en este caso, agua. Realizando primero la pesada en aire y a continuación la pesada con el sólido sumergido en agua.

La desviación máxima sobre las cinco muestras medidas de cada espuma y plancha sólida fue menor del 5%.

3.3.1.2. Caracterización de los parámetros microscópicos a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para la evaluación de parámetros microscópicos, se cortaron y fracturaron en frío secciones de espuma a baja temperatura de forma que la estructura original no esté sometida a deformaciones que modifiquen la estructura celular. Posteriormente se deposita una fina capa de oro para examinarla mediante SEM en un microscopio JEOL JSM-820.

A partir de las micrografías obtenidas y mediante los métodos de determinación habituales [1, 4-5, 32-34], se calcularon el tamaño celular medio (ϕ), el espesor de pared (δ), la fracción de masa en las aristas (f_e) y la razón de anisotropía (AR).

Los parámetros microscópicos se evalúan en cinco micrografías para cada material con una desviación menor del 6, 10 y 10 % para tamaño de celda, espesor de pared y fracción de masa en las aristas, respectivamente.

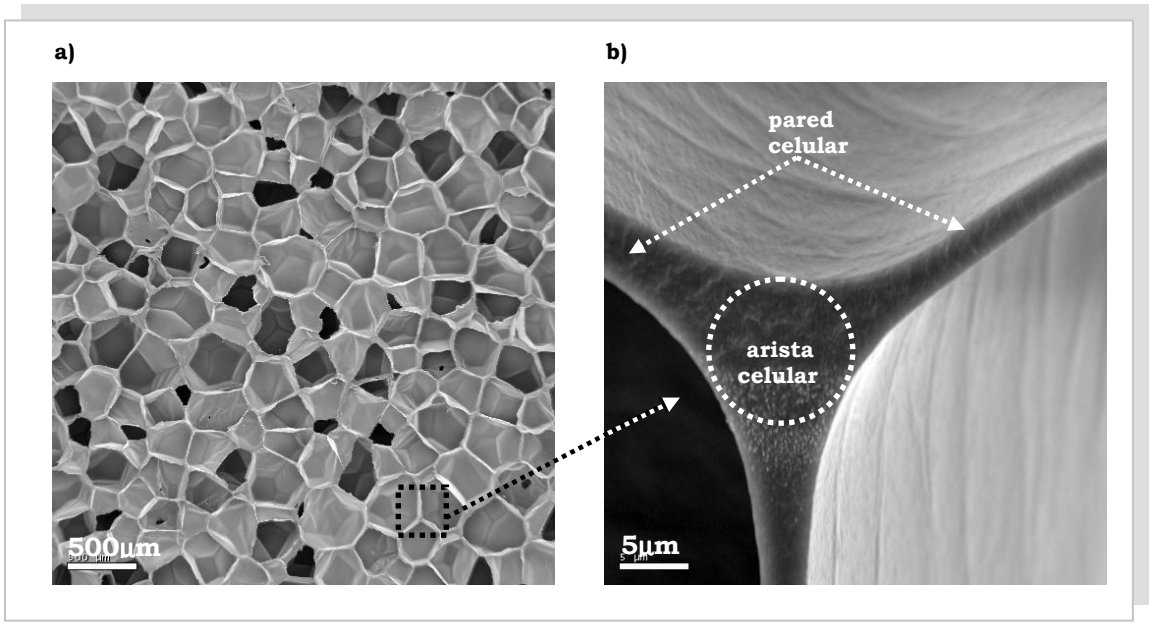


Figura 3.3.1. a) Estructura celular de una espuma, y b) Paredes y arista de la espuma.

3.3.1.3. Análisis térmico mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El índice de cristalinidad obtenido mediante calorimetría diferencial de barrido, $(1-\lambda)_{DSC}$, y la temperatura de fusión de cada polímero analizado (T_m) se obtuvieron con un equipo DSC30 de Mettler Toledo.

La medida precisa de un calibrado previo con indio. La masa analizada en todos los casos fue 2.5 mg, aproximadamente. Los valores obtenidos mediante DSC son el promedio de tres ensayos con una desviación media menor del 6%.

Para obtener el índice de cristalinidad y el punto de fusión mediante DSC se programa un ensayo desde -40ºC a 135ºC, con una rampa térmica de 10 ºC/min. El punto de fusión viene dado por la temperatura del mínimo del pico de fusión en la curva de entalpía. El índice de cristalinidad, $(1-\lambda)_{DSC}$, se calcula mediante la ecuación (3.1), dividiendo el valor experimental entre la entalpía de fusión de un cristal infinito de PE (ΔH^0=288 J/g) [35].

$$(1-\lambda)_{DSC} = \frac{\Delta H_{\exp}}{\Delta H^0} \tag{3.1}$$

3.3.1.4. Difracción de Rayos X (WAXS).

Para los experimentos de difracción de rayos-X se utilizó un difractómetro Philips PW 1050/71 operando con radiación CuKα. Durante el ensayo, se realiza un barrido en modo continuo de la intensidad radial en función del ángulo de dispersión (con ángulos de Bragg entre 2θ=4º y 2θ=40º).

La Figura 3.3.2 ilustra el modo de obtener las muestras de las planchas sólidas originales, en forma de paralelepípedos de 35 mm x 10 mm de longitud. La muestra 2 fue tomada en la dirección de extrusión del material (X) y la muestra 1 en la dirección perpendicular a la anterior (Y). La dirección Z representa el espesor de la plancha (≈10mm).

Para las muestras tomadas de espumas el procedimiento de corte fue el mismo, si bien en este caso la dirección X e Y no representan las direcciones paralelas y perpendiculares a la extrusión, siendo estas indistinguibles.

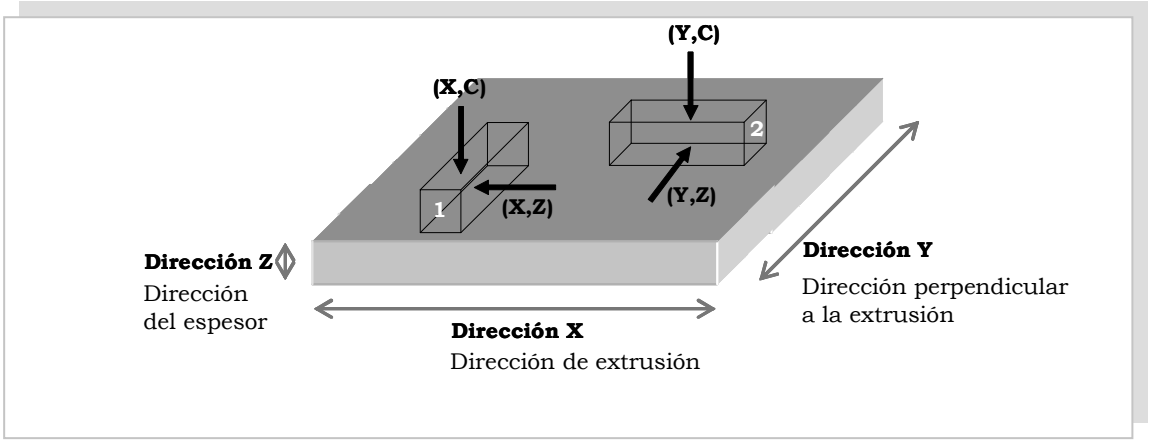


Figura 3.3.2. Configuración del ensayo de difracción de Rayos-X (WAXS) sobre una plancha sólida o espuma.

El índice de cristalinidad mediante WAXS es la suma de las áreas calculadas para las señales debidas a la parte cristalina dividido por el área total del difractograma. Los

modelos presentes en la literatura [4, 12, 20, 26] asignan reflexiones a las partes cristalinas y al halo amorfo, de este modo el índice de cristalinidad alcanzado mediante WAXS fue evaluado a partir de la ecuación:

$$(1-\lambda)_{R-X} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \tag{3.2}$$

donde A_c es el área integrada de las reflexiones cristalinas (110), (200), (210) y (020) para el cristal ortorrómbico de PE y A_a es el área integrada del halo amorfo, centrado en un ángulo de Bragg de 19º. El análisis y cálculo de los picos asignados a cada fase ha sido realizado con la rutina de ajuste de bandas del software Gramms Research 2000 (Galactic Industries).

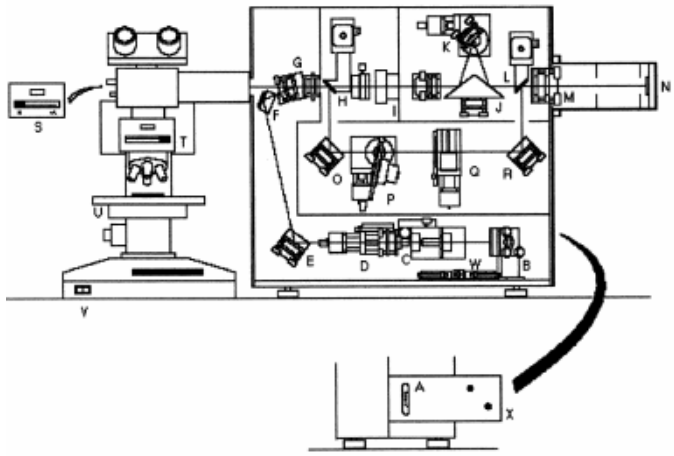
3.3.2. Espectroscopía Micro-Raman.

3.3.2.1. Dispositivo experimental de espectroscopía micro-Raman: Configuración estándar.

Los espectros Raman fueron recogidos en un dispositivo experimental como el que se muestra en la Figura 3.3.3 en el grupo *Materials and Surface Science* de la Universidad de Windsor (ONT, Canadá). Este dispositivo denominado *Renishaw inVia Raman Microscope* se compone de un sistema de espectroscopía Raman acoplado a un microscopio Leica DM LM con un recorrido mínimo de pletina de 0.1 μm.

El sistema puede funcionar con distintas líneas de láser, ajustando la potencia de los mismos a valores en torno a 3 mW. Todos los experimentos en configuración estándar se realizaron con los láseres de He-Ne (633 nm) y He-Cd (442 nm) en geometría de backscattering y con aumentos en microscopio de 50x, lo que resulta en áreas de análisis de muestra de aproximadamente 1 μm^2. Para los espectros obtenidos de manera individual, se eligieron resoluciones medias de 4 cm^{-1} y tiempos de acumulación de 10 s, pudiendo variar de 3 a 6 cm^{-1} y de 10-100 s, respectivamente. Para los mapeados (mapping) se eligieron condiciones similares con rastreo automático en los tres ejes y movimientos mínimos de 0.1 μm (motor pletina de microscopia XYZ Proscan II).

Los espectros con la dirección del haz láser perpendicular a la superficie de caras y aristas fueron recogidos situando las espumas tal y como se muestra en la Figura 3.3.4.a. Del mismo modo en la Figura 3.3.4.b, se ilustra la disposición de las muestras para la dirección del haz láser situada en el plano de la superficie de caras y aristas celulares.

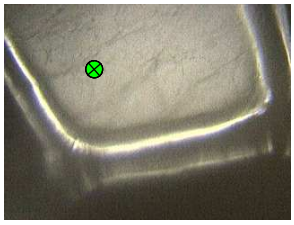


A	Atenuación del láser
B y S	Espejo alineamiento y control láser
C	Lentes de objetivo y pinhole de 10µm
D y M	Ajuste de lentes y enfoque
E,O y R	Espejos ajustable
F	Espejo fijo
G	Divisor de haz (filtro Notch) y posible polarizador
H y L	Espejos en cuña
J	Espejo isósceles
K y N	Rejilla y CCD
I, P y Q	Filtros espacial, motor y Fabry-Perot
T	Divisor de haz 50:50
U	Plataforma móvil
V y W	Interruptores
X	Alineamiento espejos

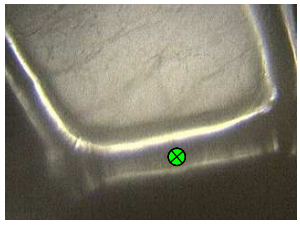
Figura 3.3.3. Configuración de *Raman Renishaw InVia Microcope* y elementos principales que lo forman.

Los espectros de las planchas sólidas de cada uno de los materiales base se obtuvieron situando las muestras a lo largo de las tres direcciones principales (XY, XZ e YZ) en línea con la dirección de incidencia del haz láser.

a. Dirección de haz láser perpendicular a la pared y arista celular

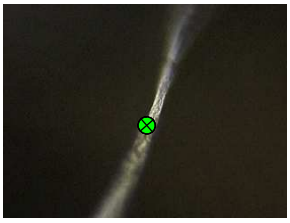


Pared (x50)

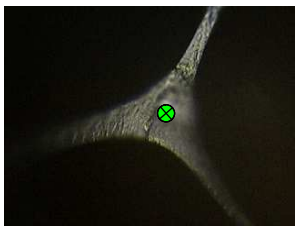


Arista (x50)

b. Dirección de haz láser en línea con el plano de la pared y arista celular



Pared (x50)



Arista (x50)

Figura 3.3.4. Configuración láser-muestra para la recogida de espectros (el aspa verde ilustra el punto de incidencia perpendicular del haz láser).

3.3.2.2. Dispositivo experimental de espectroscopía micro-Raman: Configuración polarizada.

Los espectros micro-Raman recogidos en configuración polarizada contienen información útil de la orientación molecular de la muestra analizada. La realización de experimentos en esta configuración precisa de un elemento polarizador del haz incidente situado entre el filtro y el monocromador (elemento G de la Figura 3.3.3). El láser empleado en estos ensayos se encuentra en la longitud de onda verde (LEXEL 95-SHG ión Argón, 514.5 nm) y presenta polarización lineal en el plano.

En condiciones de haz polarizado, es posible obtener la razón de depolarización como el cociente entre las componentes polarizadas perpendicular y paralela del siguiente modo:

$$Razón \quad de \quad Depolarización \quad = \quad \frac{A_{\perp}}{A_{II}} \tag{3.3}$$

Para las medidas en polarización horizontal se coloca el polarizador entre el filtro y el monocromador. En el caso de las medidas en polarización vertical, se añade al conjunto anterior, una lámina de media onda ($\lambda/2$). En ambos casos, para amplificar la señal recogida existe una lámina de cuarto de onda o *scrumble* ($\lambda/4$) que se coloca inmediatamente antes del monocromador. El *scrumble* tiene como función aumentar la intensidad de la señal que llega a la red de difracción [17, 36]. Esta amplificación, para el patrón de calibración utilizado, se estima en un 60% de aumento de señal.

En condiciones estándar de recogida de espectros sobre espumas se ha trabajado con condiciones de medida de 10 a 100 segundos y 3 a 6 acumulaciones, dependiendo del elemento de la espuma a analizar. Estas condiciones proporcionan tiempos de medida por espectro de 1 a 10 minutos. Los resultados presentados constituyen medidas promediadas de varios ensayos, exceptuando los mapping.

Sin embargo, al introducir el polarizador y la lámina de media onda en el camino óptico del equipo, la intensidad de los espectros disminuye notablemente [37]. En general, se asume que esta disminución es 1/2 de la intensidad incidente para el caso de las medidas con polarización horizontal y 1/6 de la intensidad incidente para los ensayos en configuración de polarización vertical. Por esta causa, es necesario en la mayoría de los casos aumentar los tiempos y acumulaciones de la recogida de los espectros. Las condiciones habituales de medida para los experimentos en configuración polarizada han sido de 100 a 200 segundos y de 5 a 10 acumulaciones, lo que se traduce en tiempos de recogida de espectro de 8 a 40 minutos.

A. Calibración de los experimentos Raman Polarizados:

Como punto de partida a las medidas de polarización, es necesario calibrar con un patrón el equipo de medida para evaluar que los elementos colocados en la polarización del haz dispersado y el modo de recogida son correctos [38]. El patrón utilizado es el tetracloruro de carbono (CCl_4), tomando las medidas con polarización vertical y horizontal (Figura 3.3.5). Para asegurar que las medidas polarizadas son adecuadas la razón de depolarización de los picos situados en 313 y 218 cm^{-1} del CCl_4 debe ser próxima a 0.75, y la del pico en 459 cm^{-1} debe ser al menos un orden de magnitud menor que la unidad.

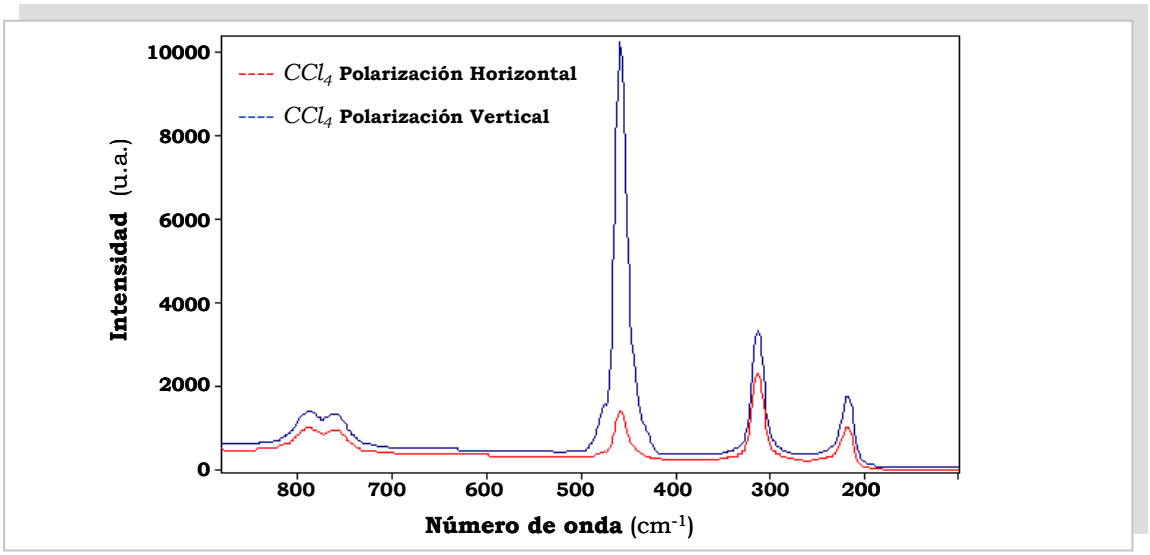


Figura 3.3.5. Espectros en polarización horizontal y vertical para el CCl_4 (condiciones de recogida: 3 acumulaciones, 50 s).

Los resultados del patrón y sus razones de depolarización se presentan en la Tabla 3.3.1, los valores medidos permiten asegurar una configuración de ensayo correcta para la obtención de los espectros polarizados de las muestras.

Tabla 3.3.1. Resultados del análisis y de la razón de depolarización de la muestra patrón.

	Áreas Integradas (u.a.)		
	459 cm^{-1}	**313 cm^{-1}**	**218 cm^{-1}**
Polarización Vertical	22170	44720	No medible
Polarización Horizontal	249070	59360	No medible
	Análisis de Resultados		
Razón de depolarización	0.089	0.753	No medible
Valor Teórico	<<1 (≈0.1)	0.750	0.750
Diferencia (%)	-	0.4%	-

No se presentan los resultados de la banda situada en 218 cm^{-1} debido a que la configuración del espectrómetro Raman utilizado no permite evaluar la intensidad del espectro Raman de manera precisa por debajo de 250 cm^{-1}.

B. Resumen de posibles configuraciones Raman:

En resumen, con estas mismas configuraciones de ensayo en las láminas de λ/4, λ/2 y polarizador se realizarán los espectros Raman polarizados de los materiales poliméricos estudiados. Asumiendo que es posible actuar sobre la polarización del haz incidente y sobre la orientación de la muestra a analizar, en la Figura 3.3.5 se ilustran todas las configuraciones de ensayo posibles.

Existen seis configuraciones de ensayo diferentes combinando la polarización de radiación incidente (en Z´o X´) y el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra. Como ejemplo, en la Figura 3.3.6 se muestran las posibles configuraciones para el caso de una fibra [39].

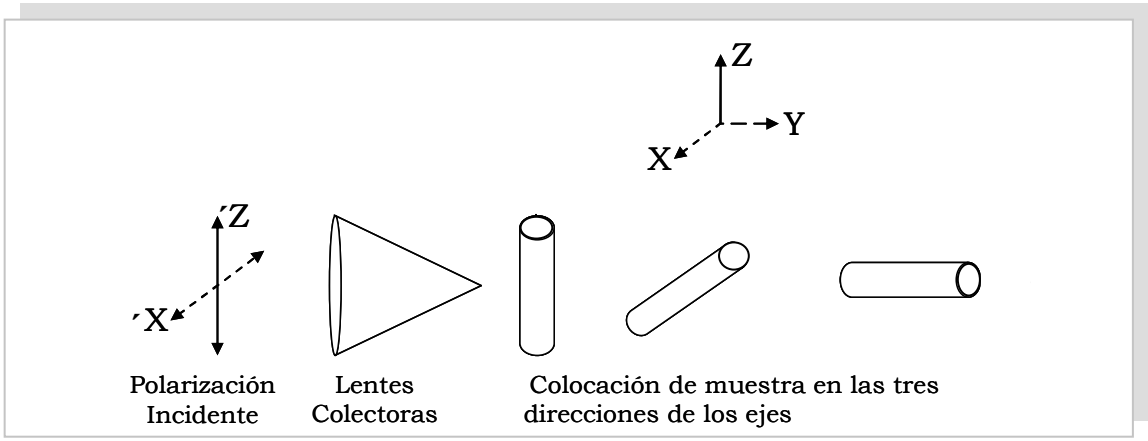


Figura 3.3.6. Distintas configuraciones de ensayo combinando orientación de la muestra y polarización del haz incidente, respecto a los ejes coordenados.

3.3.2.3. Tratamiento de los espectros previo al análisis de resultados.

Para la evaluación de la morfología en planchas sólidas o en los diferentes elementos estructurales de una espuma (arista, vértice, pared), en configuración estándar (Figura 3.3.4), se han realizado un mínimo de tres repeticiones en cada punto de análisis.

Todos los espectros obtenidos se normalizan al punto de la curva de intensidad mayor, correspondiente generalmente a la banda centrada en 1300 cm^{-1}. Posteriormente, se realiza el promedio espectral de las tres repeticiones realizadas sobre cada elemento.

Todos los tratamientos de espectros han sido realizados con el software Gramms Research 2000 (Galactic Industries). El error producido por el cálculo de los promedios espectrales de varias medidas, con el 95% de error de confidencia, no superó un ± 7% en espumas y un ± 5% en planchas sólidas.

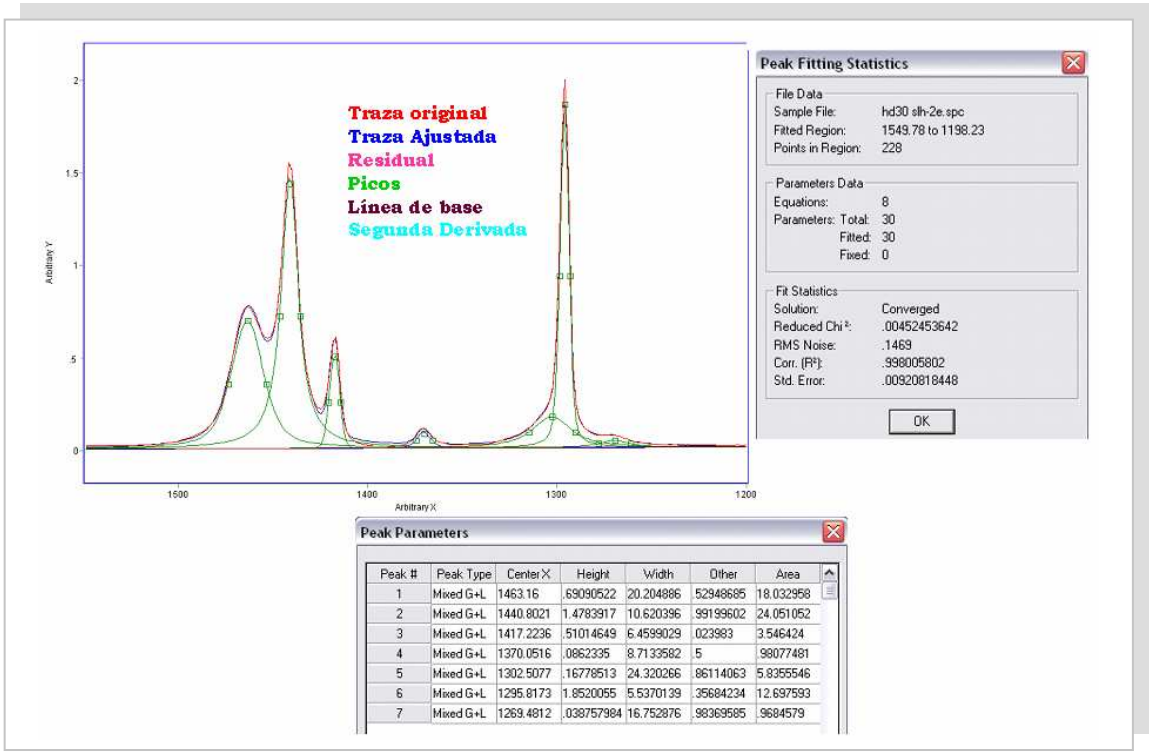
Por otro lado, en configuración estándar o en configuración Raman polarizada, para la realización de mapeados de las muestras, se han normalizado los espectros obtenidos, operación previa a su análisis posterior. En todos los casos han sido eliminados del análisis los espectros con un nivel de ruido superior al 0.5 % de la intensidad total medida.

Por último, se realiza el ajuste de bandas (curve-fitting). En la Figura 3.3.7 se ilustra de manera detallada el proceso seguido para el ajuste del espectro Raman realizado sobre una arista celular de la espuma HD30 para la región de 1550 a 1198 cm^{-1}, así como los resultados estadísticos del ajuste proporcionado por el software y los parámetros asociados a cada banda analizada.

El programa de ajuste aplicado en Gramms Research 2000 utiliza el algoritmo Levenberg-Marquardt, mediante optimización por mínimos cuadrados, para localizar la mejor colección de picos individuales cuya suma resulta en el solapamiento del conjunto de bandas del espectro original. El resultado es considerado óptimo cuando se cumplen los siguientes requisitos:

- No se ha fijado ningún parámetro, es decir, el ajuste es libre para la localización de la mejor combinación de bandas.
- La solución del ajuste converge
- El parámetro χ^2, relación entre datos calculados para el ajuste y datos reales, es mucho menor que 1 ($\chi^2 << 1$).
- El coeficiente de correlación es aproximadamente uno ($R^2 \approx 1$), con al menos dos nueves de aproximación.

Del análisis de bandas se obtendrán: el perfil de composición de los picos, su posición e intensidad, la altura a media anchura (FWHH) y el área total de la banda sobre la línea de base elegida. Este último parámetro es el área integrada que se introducirá en todos los análisis posteriores.



Peak #	Peak Type	Center X	Height	Width	Other	Area
1	Mixed G+L	1463.16	.69090522	20.204886	52948685	18.032958
2	Mixed G+L	1440.8021	1.4783917	10.620396	99199602	24.051052
3	Mixed G+L	1417.2236	.51014649	6.4599029	023983	3.546424
4	Mixed G+L	1370.0516	.0862335	8.7133582	5	.98077481
5	Mixed G+L	1302.5077	.16778513	24.320266	86114063	5.8355546
6	Mixed G+L	1295.8173	1.8520055	5.5370139	35684234	12.697593
7	Mixed G+L	1269.4812	.038757984	16.752876	98369585	.9684579

Figura 3.3.7. Ajuste de bandas en la región 1600-1200 cm^{-1} para una arista de la espuma HD30 (imagen del ajuste del espectro, estadística del ajuste y parámetros obtenidos para cada pico analizado).

3.4. RESULTADOS.

En el análisis de la estructura celular se pueden considerar dos niveles estructurales. En el primero de ellos (Figura 3.3.1), correspondiente a un bajo nivel de aumentos, se evaluará la homogeneidad de las celdas, el tamaño celular, la anisotropía, el espesor de pared y la fracción de masa en las aristas. El segundo nivel corresponderá a la morfología y orientación del polímero base en cada uno de los elementos estructurales (aristas, paredes y vértices), que puede ser evaluada por medio de la espectroscopía micro-Raman en muestras en distintas configuraciones, bien en medidas estándar o bien polarizadas.

En los siguientes apartados se analizará la estructura de los materiales celulares en ambos niveles de estudio mediante el conjunto de técnicas experimentales empleadas.

Por último, se evaluará el modo de asignar un valor del índice de cristalinidad a las medidas realizadas mediante espectroscopía micro-Raman en distintas direcciones de medida para así poder comparar estos valores con los resultantes de la aplicación de las técnicas de DSC y difracción de rayos-X.

3.4.1. Caracterización de la estructura celular.

3.4.1.1. Tamaños de celda e isotropía.

En la Tabla 3.4.1 se ilustran los resultados obtenidos aplicando la metodología expuesta en los apartados 3.3.1.1 y 3.3.1.2 para el conjunto de parámetros celulares estudiados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), así como las densidades de las muestras ($\rho_{f,s}$) [1, 4, 5, 32-34]. Los parámetros ϕ, δ, f_e y AR representan el tamaño medio celular, el espesor promedio de pared, la fracción de masa localizada en las aristas y la razón de anisotropía, respectivamente.

El conjunto de materiales celulares analizados tienen estructura celular isotrópica. Esto puede ser deducido de la observación de micrografías (Figura 3.3.1) y de los valores próximos a la unidad de la razón de anisotropía de la Tabla 3.4.1. Para el estudio realizado en este capítulo fue necesario elegir, entre los materiales disponibles fabricados por Zotefoams, espumas de color blanco, de modo que los espectros Raman no presentaran problemas de resolución.

La densidad en planchas sólidas de LDPE a HDPE varía entre 910 a 950 kg/m^3. En el caso del copolímero de vinil acetato y polietileno este valor se sitúa en 920 kg/cm^3. En los materiales espumados se dispone de seis densidades distintas para

espumas con base LDPE en el rango de 16 a 43 kg/cm^3. Para el resto de polímeros base estas densidades varían entre 23 y 43 kg/m^3.

En promedio, los tamaños de celda de las espumas estudiadas, se sitúan entre 312 a 482 μm, existiendo algunas excepciones de mayor tamaño celular para LD18, LD29 y HL34 en 880, 528 y 674 μm, respectivamente.

Tabla 3.4.1. Densidad y parámetros microscópicos de los materiales estudiados.

	Muestra	ρ_f o ρ_s (kg/m^3)	ϕ (μm)	δ (μm)	f_e	AR
Espumas	LD15	16.7	313	1.4	0.22	1.00
	LD18	22.5	880	5.8	0.21	1.01
	LD24	24.6	312	1.9	0.16	1.01
	LD29	30.7	528	4.2	0.24	1.02
	LD33	32.0	424	3.6	0.28	1.00
	LD45	42.3	482	3.9	0.31	0.99
	HD30	23.5	470	4.5	0.23	1.04
	HL34	42.6	674	8.8	0.24	0.95
	VA35	34.2	470	6.1	0.14	1.08
Planchas Sólidas	LDPE	910				
	HDPE	950				
	HLPE	926				
	EVA	920				

Como ya se ha comentado previamente, el proceso de espumado de disolución de nitrógeno gas resulta en espumas sin restos de agente espumante en su estructura, no existiendo en general una relación entre el tamaño celular y la densidad o composición química del material de partida, ya que en el proceso industrial se puede ejercer un control independiente entre estos parámetros [1].

3.4.1.2. Espesor de las paredes celulares y fracción de masa en las aristas.

Los resultados ilustrados en la Tabla 3.4.1 muestran que las tres espumas que presentaban mayor tamaño celular (LD18, LD29 y HL34) son, a su vez, las que tienen mayor espesor de pared, con valores entre 4.2 y 8.8 μm, junto con los dos siguientes materiales de mayor tamaño celular (470 μm) que presentan paredes de espesor 4 μm. El resto de espumas estudiadas tienen paredes celulares inferiores a 4μm de espesor, destacando LD15 y LD18 con valores inferiores a 2 μm.

Estas comparaciones dimensionales son importantes para comprender la formación de estructuras semicristalinas en elementos de tan reducidas dimensiones, pudiendo dar lugar a la idea de crecimiento bi-dimensional (ver apartado 3.1.1).

La fracción de masa en las aristas calculada representa una contribución sobre el total de la espuma del 14 al 31% según estimaciones geométricas realizadas en micrografías SEM [1, 4, 5, 32-34]].

El conjunto de los parámetros celulares de una espuma no son independientes entre sí, sino que la densidad, el tamaño celular, el espesor de la pared y la fracción de masa en las aristas están relacionados por una ecuación que se analizará con detalle en el Capítulo 4 (aparatado 4.4.2)

3.4.2. Morfología Polimérica.

3.4.2.1. Consideraciones previas: Análisis Cualitativo.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica sólidamente establecida para la determinación de puntos de fusión y valores del índice de cristalinidad, los resultados obtenidos de su aplicación se ilustran en la Tabla 3.4.2.

Tabla 3.4.2. Índice de cristalinidad y temperatura de fusión evaluada mediante DSC.

	Muestra	**$(1-\lambda)_{DSC}$ (%)**	**T_m (ºC)**
Espumas	LD15	0.406	105.9
	LD18	0.418	108.5
	LD24	0.438	108.6
	LD29	0.429	108.5
	LD33	0.439	105.8
	LD45	0.416	108.6
	HD30	0.662	130.8
	HL34	0.572	127.5
	VA35	0.325	92.6
Planchas Sólidas	LDPE	0.416	112.8
	HDPE	0.711	137.9
	HLPE	0.583	134.4
	EVA	0.322	97.7

Los valores medidos del índice de cristalinidad son muy próximos en todas las espumas analizadas de LDPE, sin embargo como resultado de la diferente composición química el resultado que cabe esperar para cristalinidad y punto de fusión en el resto de polímeros base y espumas es el siguiente: HD > HL > LD > EVA, resultados que se verifican en la Tabla 3.4.2. Esta técnica es útil para establecer tendencias en función de la densidad y la composición química que servirán de apoyo a los resultados obtenidos por espectroscopía micro-Raman.

Como se ha descrito en el Capítulo 2, la región de modos internos del espectro Raman de una poliolefina (1000-1600 cm^{-1}) está directamente relacionada con movimientos sensibles a la composición de las fases (ver Tabla 2.3.1 y Figura 2.3.1). En concreto, los modos esqueletales (1064 y 1131 cm^{-1}) presentan alta sensibilidad a la orientación molecular y al estiramiento de las cadenas. Las vibraciones centradas en 1295 cm^{-1} se usan habitualmente como estándar interno del espectro del polietileno, y los modos *bending* (1460 y 1416 cm^{-1}) reflejan propiedades asociadas al empaquetamiento de las cadenas cristalinas.

Teniendo en cuenta los movimientos asociados a las vibraciones anteriores (Figura 2.3.1), se puede deducir que los movimientos con modo de simetría A_g se intensificarán cuando la dirección de orientación esté en línea con la dirección de polarización del haz incidente. Esta observación será visible por ejemplo en la banda de 1131 cm^{-1} [40, 41]. Del mismo modo se espera que la tendencia de las bandas del espectro 1416 y 1170 cm^{-1} con el estiramiento sea similar, mientras que la banda de 1295 cm^{-1}, sin simetría A_g, permanezca inalterada [36]. Todos estos indicios muestran que la espectroscopía Raman provee de información sobre de la orientación molecular en polietileno semicristalino [42]. Estos aspectos serán analizados con detalle en los siguientes apartados.

Como paso previo a la evaluación del índice de cristalinidad mediante espectroscopía Raman y de un análisis más profundo de la morfología polimérica, se evalúan a continuación algunas de las diferencias fundamentales obtenidas de manera experimental mediante la aplicación de la espectroscopía Raman sobre las muestras (medidas en tamaños de probeta macroscópicos) y con un haz no focalizado.

Es posible comprobar que la región de modos internos de un espectro Raman está directamente relacionada con la composición química de los materiales analizados y las relaciones obtenidas presentan las mismas tendencias que los análisis de DSC presentados en la Tabla 3.4.2. Estas diferencias con respecto a la composición química, y su contenido amorfo y cristalino, pueden ser detectadas incluso visualmente, tal y como se ilustra en la Figura 3.4.1 para diferentes materiales celulares.

El indicador 1 señala el descenso en la intensidad, y por consiguiente del área encerrada bajo la curva, del pico situado en 1416 cm^{-1} conforme avanzamos de estructuras muy cristalinas (HD) a espumas con menor índice de cristalinidad (VA), por el contrario los modos *bending* restantes se suavizan. El descenso del indicador 1 va asociado al incremento de las intensidades y áreas de los indicadores 2 y 3, que representan picos espectrales asociados a la parte amorfa de cualquier tipo de polietileno.

Estas mismas diferencias anteriores son detectadas y pueden ser cuantificables (apartado 3.4.2.3), tanto en el análisis de espumas de baja densidad con base poliolefina, como en el análisis de las planchas sólidas precursoras de los materiales espumados anteriores.

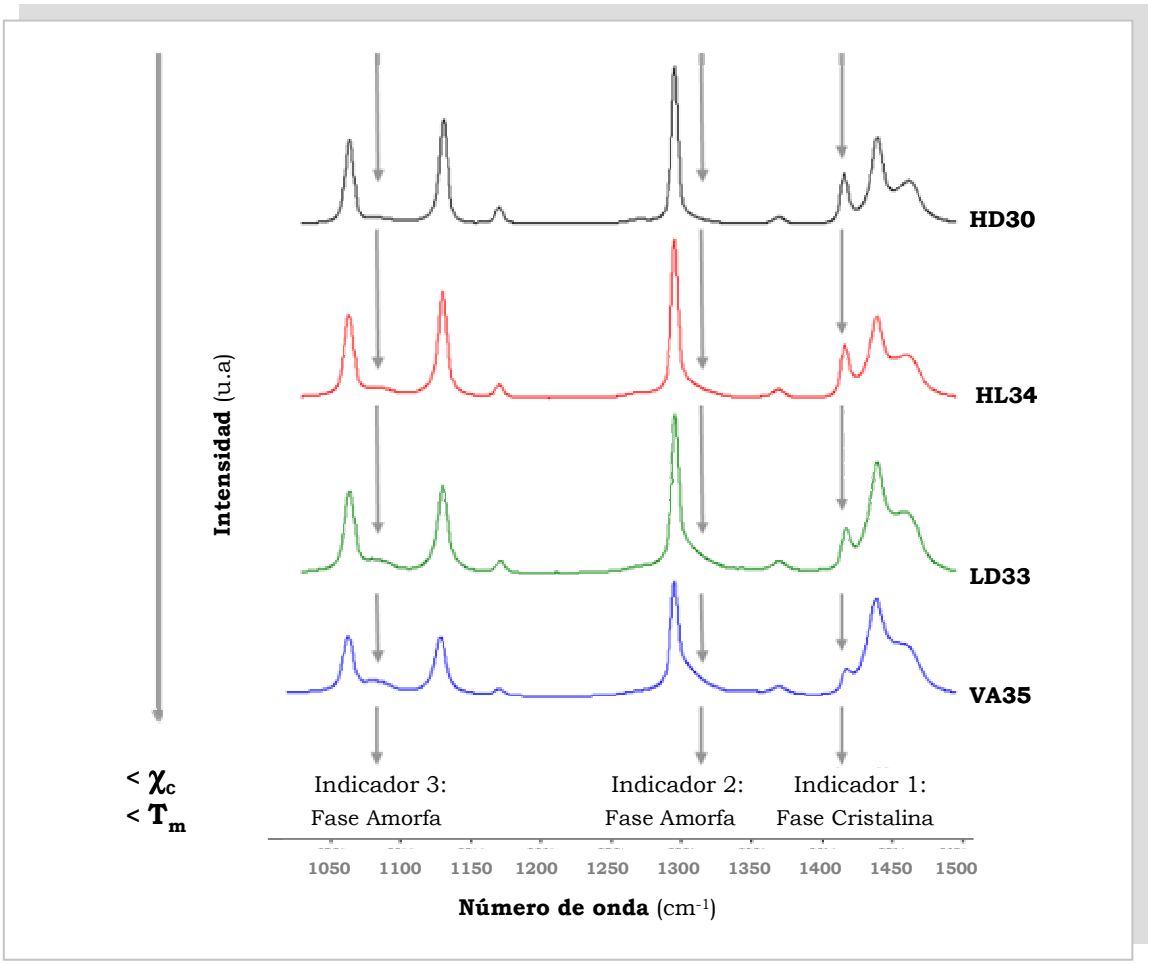


Figura 3.4.1. Comparación cualitativa de la región de modos internos de espectros Raman de materiales con diferente composición química.

Todas las consideraciones previas anteriores han sido ampliamente estudiadas y correlacionadas en diferentes publicaciones [16, 28, 40, 43-45, 46-48] para polímeros sólidos, existiendo una asociación de las bandas del polietileno en la región de modos internos con sus diferentes fases (cristalina, amorfa e interfase) e incluso con diferentes modelos más complejos de composición de fases.

Los resultados obtenidos en las investigaciones anteriores han sido analizados en función de gran variedad de parámetros, entre ellos, la composición química, las distintas condiciones de formación de cristales, la orientación, el grado de estiramiento y la realización de calentamientos o enfriamientos forzados en las estructuras semicristalinas, etc.

3.4.2.2. Método de Ströbl-Hagedorn: Aplicación a Espumas de Poliolefina.

Mediante la aplicación del método de Ströbl-Hagedorn [16] es posible determinar el contenido de cada una de las fases en polietileno isotrópico [48-51]. Como se ha descrito en el capítulo previo (apartado 2.3.1.1), esta cuantificación de las fases cristalina, amorfa e interfase (α_c, α_a, α_b) se realiza mediante la aplicación de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Fase Cristalina:} \quad \alpha_c = 100\,\frac{I_{1416}}{\left(I_{1295+}I_{1305} + I_{1269}\right)0.45}$$

$$\text{Fase Amorfa:} \quad \alpha_a = 100\,\frac{I_{1305}}{\left(I_{1295+}I_{1305} + I_{1269}\right)} \qquad (3.4)$$

$$\text{Interfase:} \quad \alpha_b = 1 - \alpha_c - \alpha_a$$

Donde I_{1416}, I_{1305}, así como el resto de términos de las ecuaciones anteriores son las áreas integradas baja la curva de cada señal Raman obtenidas por medio del ajuste de bandas realizado por medio del software Gramms (apartado 3.3.2.3).

Como se puede observar, las bandas elegidas por el método de Ströbl-Hagedorn para el cálculo de las fases cristalina y amorfa corresponden con las señaladas en los indicadores 1, 2 y 3 de la Figura 3.4.1.

Por último, cabe recordar que las ecuaciones (3.4) son adecuadas para su aplicación a estructuras homogéneas e isotrópicas. Sin embargo, los experimentos realizados en este capítulo se refieren a estructuras del material celular lo suficientemente microscópicas (paredes, aristas y vértices celulares) como para considerar que algunas de ellas puedan estar orientadas en diferentes proporciones. Esto se confirmará en análisis experimentales presentados más adelante en este capítulo.

Como fue expuesto en el Capítulo 2, Lagaron y colaboradores [27] documentaron que el método de Ströbl-Hagedorn no era susceptible de ser utilizado para extraer información cuantitativa si existía una orientación previa en las muestras. A pesar de este hecho, se ha aplicado este método a sabiendas de que la información obtenida sólo puede considerarse de forma cualitativa y que por ello debe analizarse con la debida precaución. Por esta razón, se ha denominado I_c e I_a a los valores obtenidos de la aplicación del método de Ströbl-Hagedorn a espumas en este capítulo, para distinguirlo de la notación habitual α_c y α_a que determina según la bibliografía el contenido exacto de las fases.

3.4.2.3. Homogeneidad de la morfología polimérica en una espuma.

La descripción de los resultados experimentales, relativos a la homogeneidad de la morfología polimérica en una espuma, se ha dividido en tres bloques.

En primer lugar se analizarán los resultados obtenidos para espectros de los distintos elementos estructurales, mediante experimentos de espectroscopía Raman y de difracción de rayos-X. En segundo lugar, los resultados de los materiales celulares serán comparados con los de la plancha sólida precursora y por último, se discutirá el efecto de la composición química y la densidad.

En las siguientes figuras se ilustran algunos ejemplos de la no homogeneidad de los espectros Raman mediante experimentos en diferentes elementos estructurales correspondientes a tres espumas de diferente composición química y cristalinidad. En todos lo casos, se trata de incidencia perpendicular entre el haz láser y la muestra analizada (Figura 3.3.4.a). El grado de perpendicularidad de la espuma es visible por el enfoque de las imágenes tomadas con el microscopio presentadas en cada caso junto a los espectros Raman adquiridos.

En la Figura 3.4.2 se ilustra un *mapping* de la espuma LD33 realizado en modo automático mediante la asignación de una línea recta que transita desde una pared celular hasta el final de una arista, realizando un total de 55 espectros. El paso de espectro es de 0.73 μm.

Es visible la evolución del pico asociado a la fase cristalina en 1416 cm^{-1}, pasando por máximos en los espectros asociados a pared celular (zona de mayor intensidad en gris), decreciendo de forma continua a lo largo de la arista (zona amarilla) para comenzar a aumentar su intensidad al llegar a su límite (zona azul).

La evolución inversa se produce en la intensidad de los otros dos modos *bending* 1440 y 1460 cm^{-1} (no visible en la figura). Se puede observar que en el resto de desplazamientos Raman a lo largo del espectro no existe variación apreciable.

En la Figura 3.4.3 se representa un *mapping* manual de la espuma HL34. Esta espuma posee mayor densidad y cristalinidad (ver Tablas 3.4.1 y 3.4.2) que la espuma anteriormente analizada (LD33). El espectro se representa en la orientación contraria a la Figura 3.4.2 para que sean visibles las variaciones en 1460 cm^{-1} (no visibles en la figura anterior).

En este caso se observa en los modos *bending* de 1440 y 1460 cm^{-1} la evolución de intensidad creciente desde la primera arista al vértice (puntos 1 al 5 y 6 al 11), para producirse un descenso brusco (tránsito del punto 11 al 12) en los espectros tomados en la pared celular.

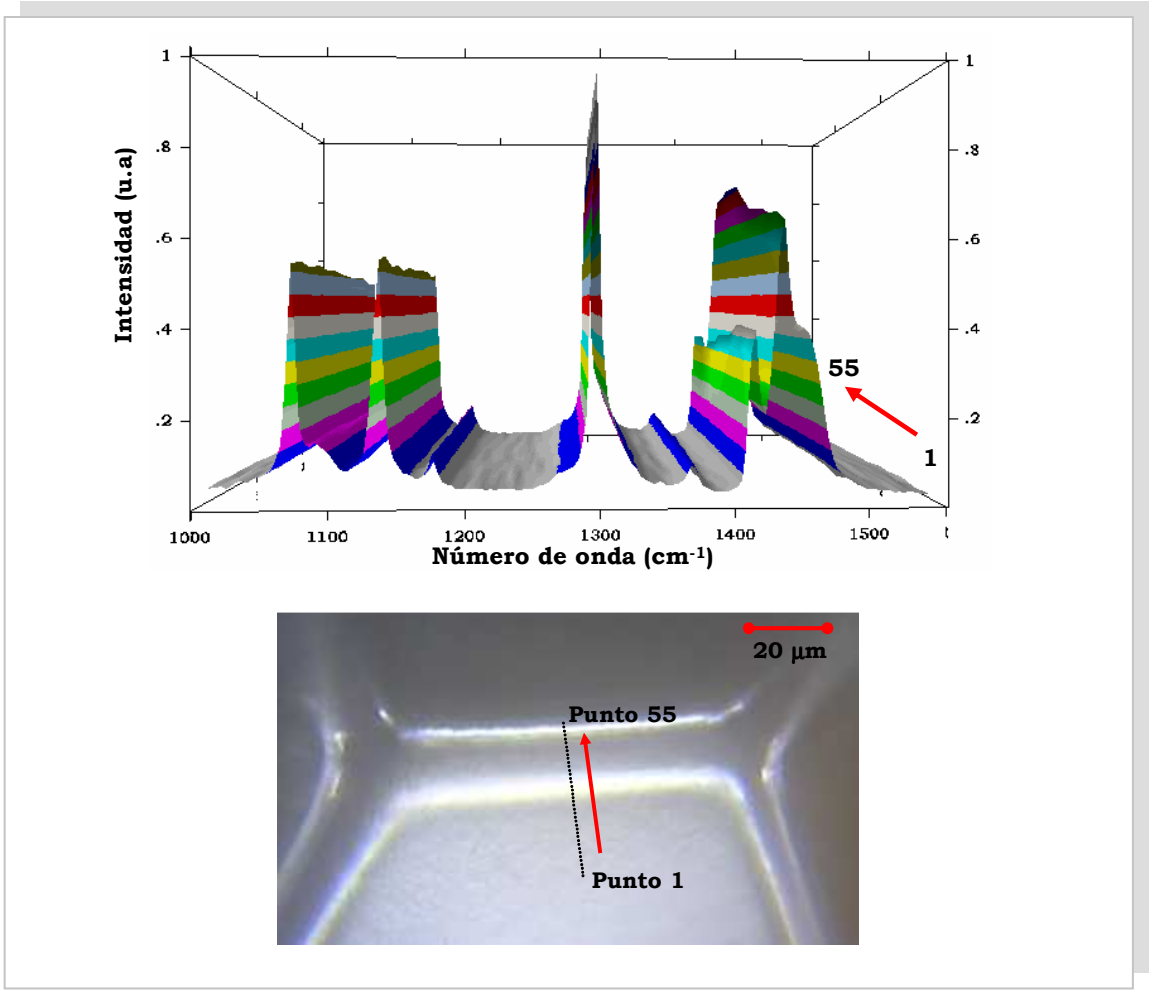
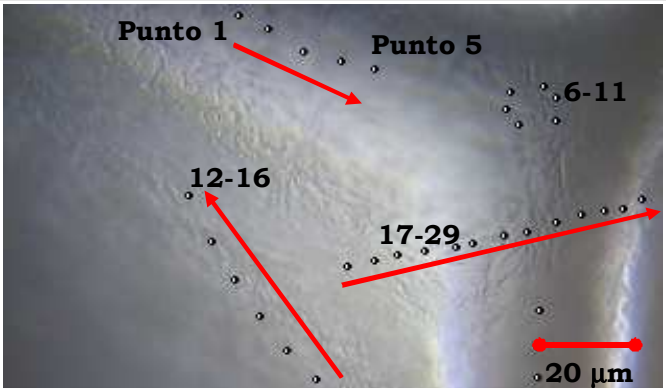


Figura 3.4.2. Mapping automático de una espuma LD33 a través de una línea recta (trazo punteado negro, tránsito desde la pared a la arista celular).

Sin embargo, este salto no es brusco sino que se produce de manera paulatina al atravesar la pared celular hasta la arista en los puntos 17 al 29. La evolución contraria en intensidad de producirá para la banda de 1416 cm^{-1} (visibles únicamente los primeros puntos en la figura). En este material se puede observar que si existen variaciones en otras bandas de la región de modos internos, en concreto en los dos modos esqueletales del polietileno. Se analizará más adelante (apartado 3.4.2.4) la influencia de la posición de las aristas en la incidencia perpendicular del láser para diferentes materiales.

Por último, en la Figura 3.4.4, se muestran los tres modos *bending* en la espuma VA35 para arista y pared celular en una *mapping* manual de 4 puntos. En el gráfico superior de la Figura 3.4.4 se puede ver la homogeneidad de los cuatro espectros de la pared celular comparados con los obtenidos para la arista celular, únicamente se incrementa la banda de 1460 cm^{-1} (región verde oliva), pues en los materiales VA la intensidad de la banda 1440 cm^{-1} es tan alta que normaliza el espectro junto con el estándar interno.



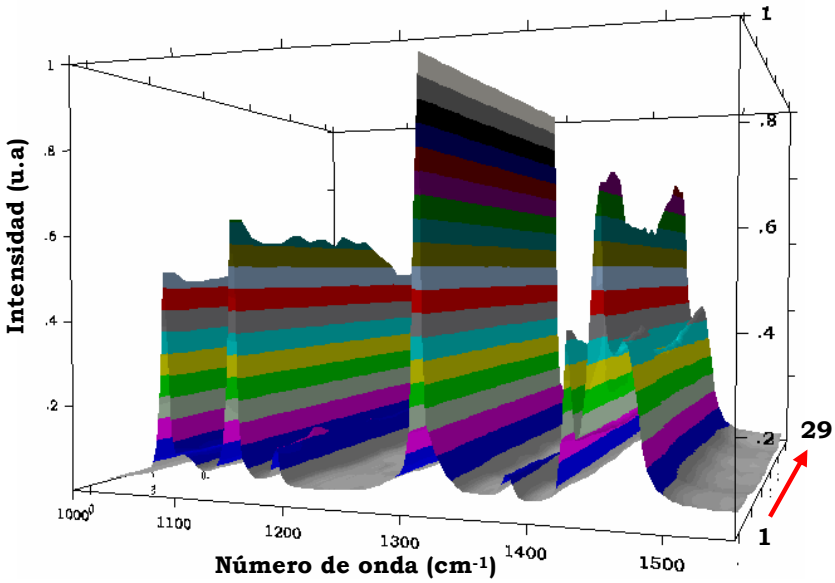


Figura 3.4.3. Mapping de la espuma HL34 a lo largo de los siguientes elementos estructurales: arista, vértice, pared y tránsito de pared-arista.

En el gráfico inferior de la Figura 3.4.4 se muestra la banda de 1416 cm^{-1}, no visible en el anterior, decreciendo en intensidad al pasar de pared a arista celular (picos señalados en verde a gris).

De los tres materiales analizados en las tres figuras anteriores, es la espuma VA35, la que presenta menor variación en los espectros por ser la de menor cristalinidad, hecho que se explicará posteriormente.

Una vez vistas las diferencias globales en tres materiales con diferente composición química, se explica a continuación las diferencias de manera más detallada en una espuma HD30 con un solo tipo de espectro para cada elemento estructural y en las dos direcciones de ensayo (perpendicular y paralela del haz y muestra).

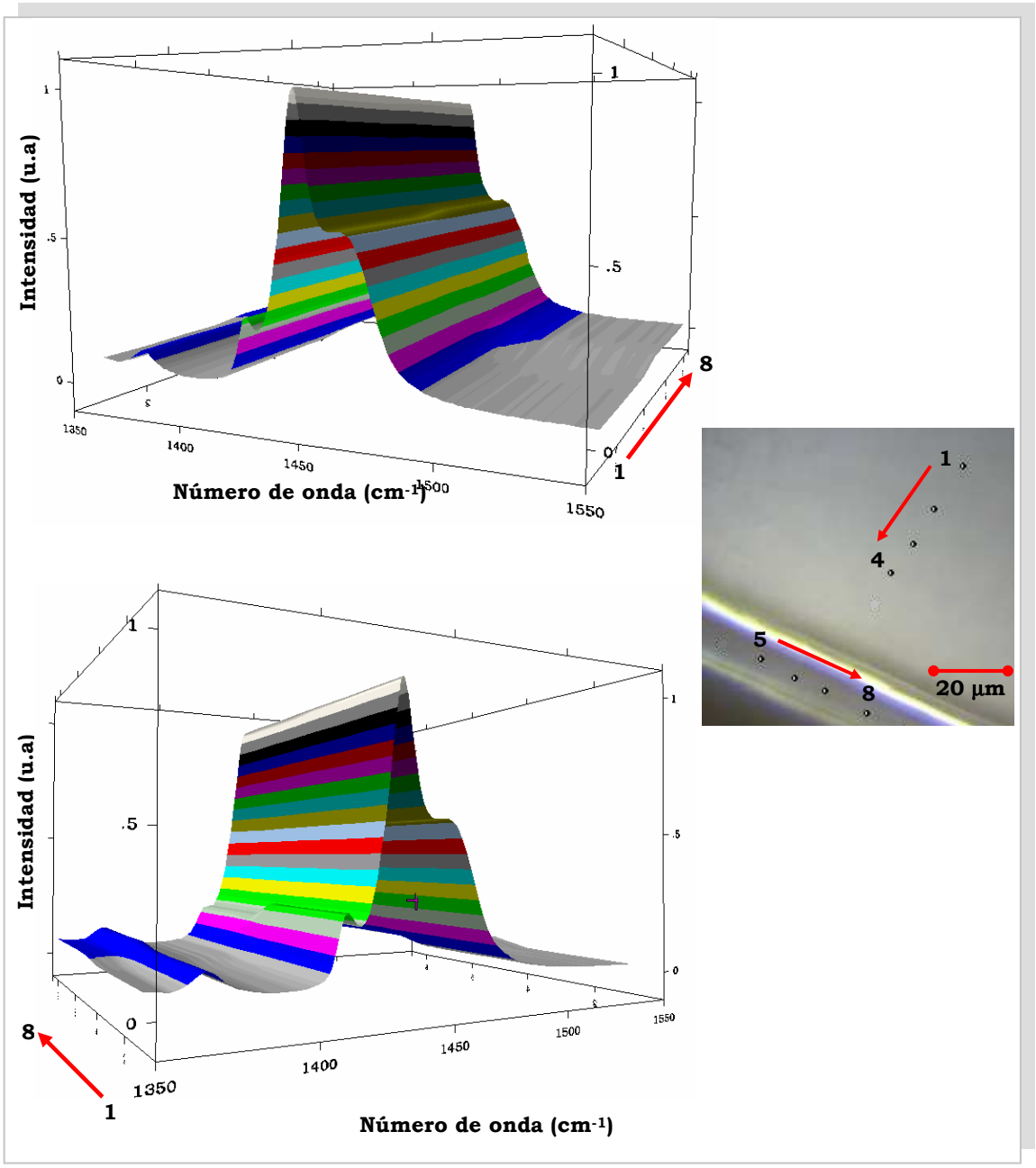


Figura 3.4.4 Mapping manual de la espuma VA35 en pared y arista celular.

Las espumas de poliolefinas analizadas en este capítulo cristalizan en fase ortorrómbica, no existiendo otras fases cristalinas en su estructura [4, 32]. Con esta consideración, la asociación de la Tabla 2.3.1 se puede aplicar directamente a estos materiales. En primer lugar, se considera la dirección perpendicular entre el haz láser y las paredes y aristas celulares (Figura 3.3.4.a), siendo los espectros Raman en la región de modos internos reflejados en la Figura 3.4.5.a. En segundo lugar, en la Figura 3.4.5.b se ilustran los mismos resultados para el mismo material obtenidos para la dirección paralela entre el haz láser y las paredes y aristas celulares de la espuma HD30 (configuración de la Figura 3.3.4.b).

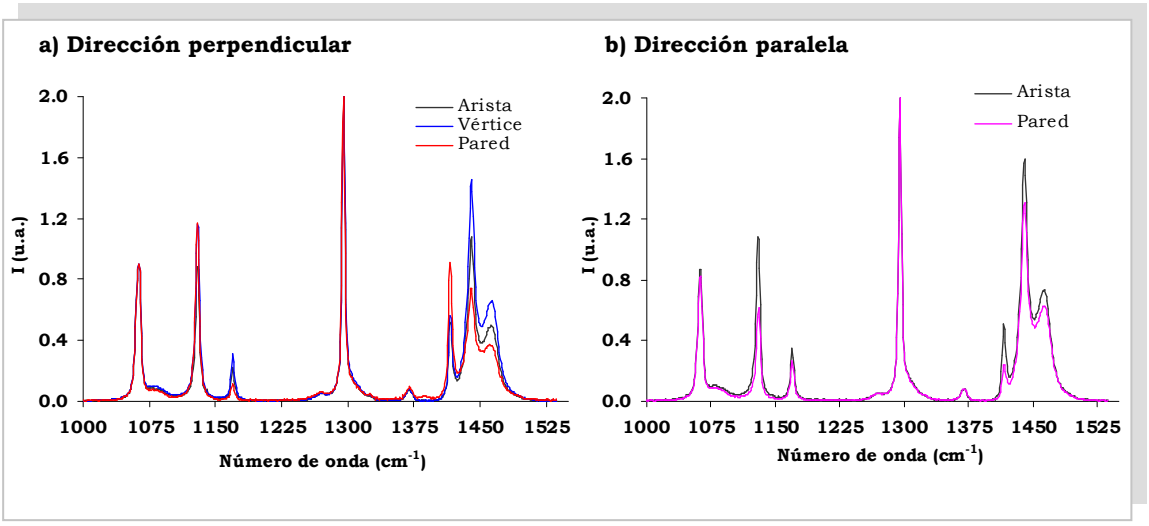


Figura 3.4.5. Espectros Raman de todos los elementos estructurales de la espuma HD30 en diferentes direcciones de incidencia.

De forma cualitativa se observan importantes diferencias en la banda cristalina de 1416 cm^{-1}, siendo mucho más intensa en la pared celular, incidiendo perpendicularmente, que en el resto de elementos analizados. Estas diferencias también se observan en la banda asociada a la parte amorfa en 1080 cm^{-1}, siendo la pared celular la de menor intensidad.

Para el caso de incidencia paralela, también se observan diferencias entre pared y arista celular, visibles en los tres modos *bending* con una menor intensidad del espectro de la pared celular.

Las tendencias de la figura anterior son de nuevo observables de manera más clara analizando el *mapping* de la Figura 3.4.6. El haz, inicialmente situado en el punto 1, se va desplazando ligeramente por la arista celular hasta llegar a la pared (punto 8). En este tránsito la intensidad de la banda en 1416 cm^{-1} aumenta considerablemente de intensidad.

El conjunto de las diferencias observadas en la intensidad de los picos se puede explicar en términos de las distintas orientaciones de las cadenas poliméricas. La pared y arista celular sufren un proceso de estiramiento biaxial durante el proceso de espumado, en consecuencia la parte cristalina de ambos elementos presenta una orientación preferencial que será detectada en los espectros Raman [36, 40-42]. Los resultados experimentales indican que el proceso de estiramiento que sufren ambos elementos es de diferente magnitud, siendo mucho mayor en el caso de las paredes de las celdas de las espumas analizadas que en el resto de elementos estructurales, produciéndose un aumento en la intensidad de la banda de 1416 cm^{-1} (modo de simetría A_g, tal y como se observa en la Tabla 2.3.1). Este punto será motivo de un análisis más detallado en los apartados 3.4.2.4 y 3.4.2.5.

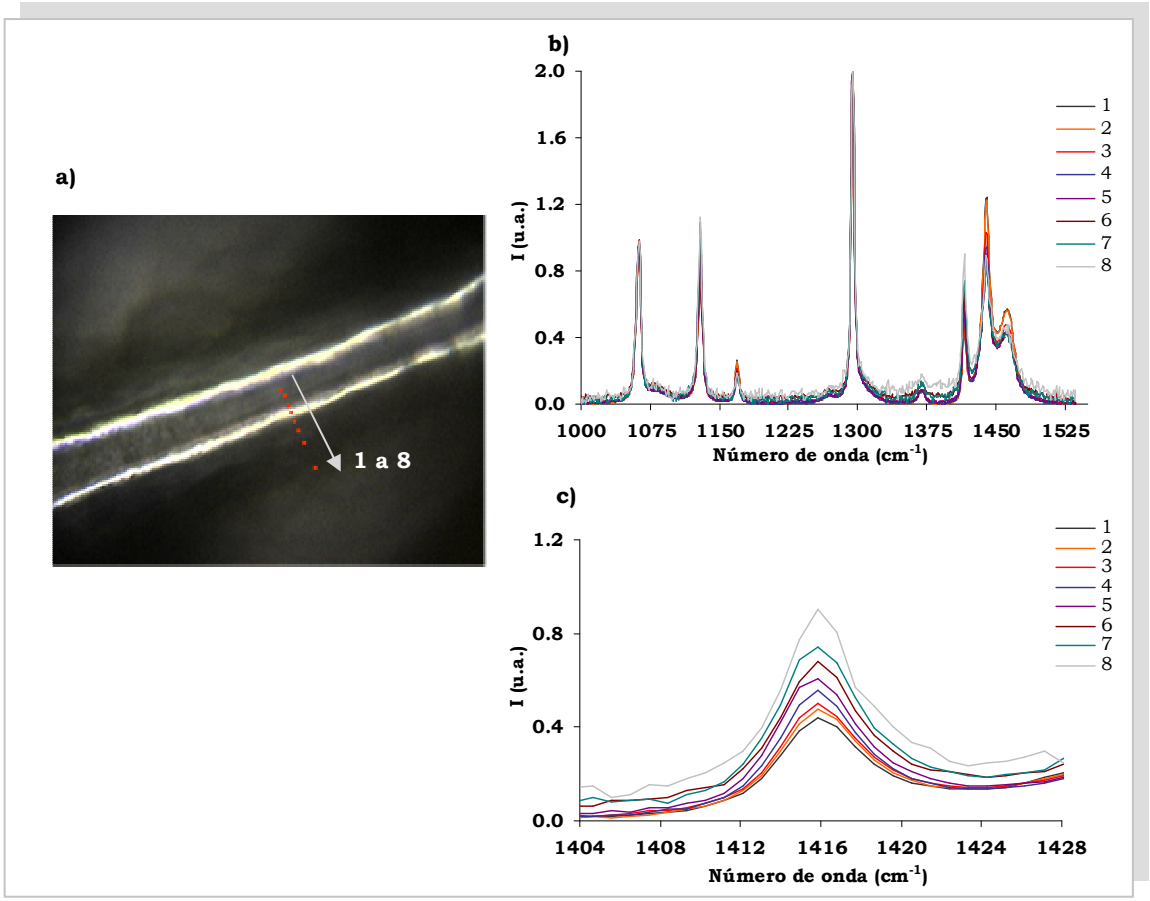


Figura 3.4.6. a) Mapping en la espuma HD30 realizando ocho espectros desde la arista celular hasta la pared de forma continua, b) Espectros Raman, c) Zoom de la zona de interés.

A. Comparación entre espumas de diferentes materiales base:

La espuma HL34 y la plancha sólida HL responden a una mezcla física al 50% de LDPE y HDPE. Desde el análisis por medio de espectroscopía Raman cabe esperar que la mezcla de estos dos materiales inmiscibles fuera visible en dos fases (fase LDPE y fase HDPE) con una diferente morfología y como consecuencia un espectro diferenciado. Sin embargo, los espectros recogidos no detectaron estos dos componentes, indicando que el dominio de tamaño de una mezcla HL es inferior a la resolución de la configuración utilizada en este capítulo para los espectros micro-Raman (1 μm^2).

Para comparar todos los elementos estructurales de diferentes materiales, las áreas integradas de los picos presentes en 1416 y 1305 cm^{-1} se calcularon por medio de las ecuaciones 3.4 siguiendo el modelo de Ströbl-Hagedorn. En la Figura 3.4.7 se comparan espumas de similar densidad para todos los materiales base, incluyendo los resultados para las planchas sólidas de diferente composición química.

En resumen, para todos los materiales analizados, se verifica que la intensidad de la banda cristalina, y por tanto, el área integrada aplicando el método de Ströbl-Hagedorn, es mucho mayor para las paredes celulares cuando el experimento se realiza manteniendo una configuración perpendicular entre haz y muestra. Sin embargo, en la dirección contraria, las áreas integradas son ligeramente mayores para las aristas cuando el experimento se realiza manteniendo muestra y haz en la misma dirección.

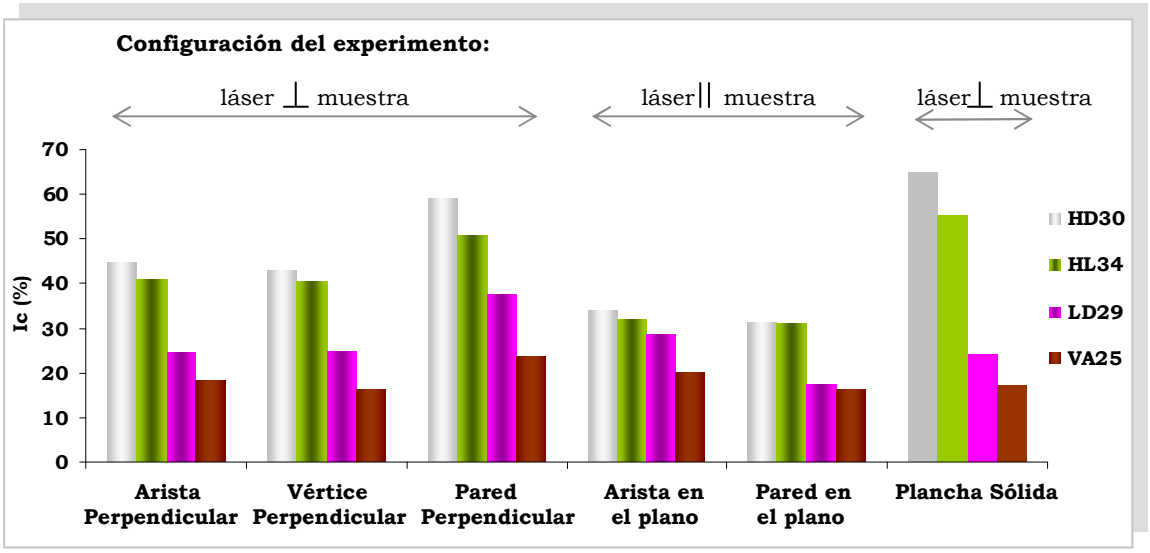


Figura 3.4.7. Resultados de la aplicación del método de Ströbl-Hagedorn al área integrada de la banda cristalina para materiales de diferente densidad y composición química.

Como se ha visto esta tendencia está presente dentro del análisis de cada material y comparando distintas composiciones químicas en materiales espumados. Todos estos aspectos son mucho más visibles en el análisis de materiales con alto contenido cristalino (HD30 y HL34).

De la misma manera, para el caso de la banda asociada a la fase amorfa, se ilustran en la Figura 3.4.8 las diferencias observadas entre todos los materiales analizados en diferentes direcciones de incidencia del haz láser. En este caso, el área integrada de la banda es prácticamente independiente de la dirección de medida en los distintos elementos estructurales de la espuma, manteniéndose una distribución espacial constante. Sin embargo, si se observan en la Figura 3.4.8 todas las tendencias correspondientes a las diferentes composiciones químicas, decreciendo el contenido amorfo al pasar de materiales tipo HD a materiales tipo VA.

Para muestras sometidas a estiramiento, se puede pensar que la parte cristalina permanece orientada una vez que la tensión del proceso de espumado ha cesado. Sin embargo, la parte amorfa posee una mayor libertad para reordenarse y perder parte de su orientación cuando el proceso de estiramiento durante el espumado ha terminado.

De acuerdo con estas consideraciones, cabe esperar una parte amorfa prácticamente isotrópica y una alta orientación molecular en la parte cristalina, tal y

como se ha presentado en las dos figuras anteriores. Estos resultados son corroborados por otros autores, por ejemplo, en el estudio de polietilenos sometido a enfriamientos forzados [27].

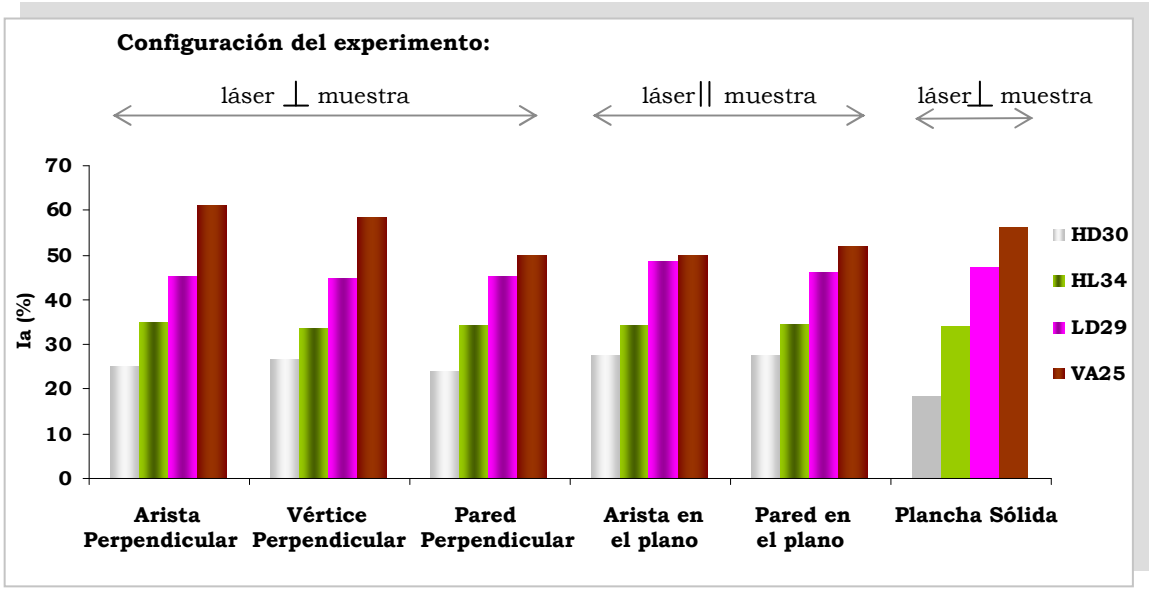


Figura 3.4.8. Resultados de la aplicación del método de Ströbl-Hagedorn al área integrada de la banda amorfa para materiales de diferente densidad y composición química.

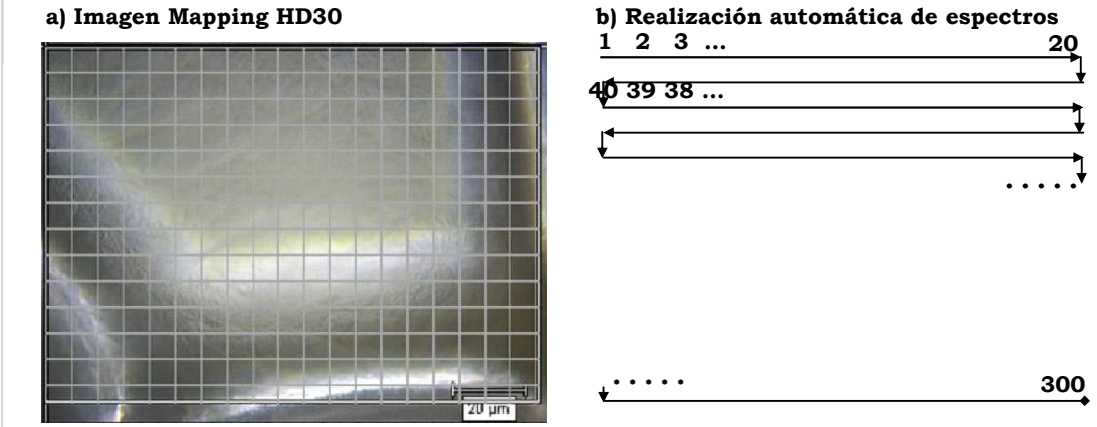
Los cambios observados en las figuras anteriores para las áreas integradas de las bandas asociadas a las fases amorfa y cristalina, no discurren de forma abrupta entre aristas, vértices o paredes celulares, sino que como se observaba en la Figura 3.4.6, existe una transición entre los distintos espectros realizados. Es interesante elegir una imagen de la espuma HD30 y realizar un *mapping* pormenorizado en 300 puntos de la estructura, tal y como se ilustra en la Figura 3.4.9.

En cada uno de los puntos del *mapping* (puntos 1 a 300, señalados en la figura 3.4.9 como las intersecciones de la rejilla superpuesta) se puede calcular el área integrada debido a la componente cristalina aplicando el método de Ströbl-Hagedorn, I_c (%), dado por la ecuación (3.4).

Para su representación gráfica, se pueden promediar los cuatro espectros realizados en cada una de las aristas de los rectángulos del *mapping* de la Figura 3.4.9.a, y asignarle un color en la escala del verde, tal y como se muestra en la Figura 3.4.10.b. De este modo, los espectros 1, 2, 39 y 40 conformarán el color asignado al primer rectángulo del cuadrante superior izquierdo, los espectros 2, 3, 39 y 38 conformarán el cuadrante siguiente a su derecha, y así sucesivamente.

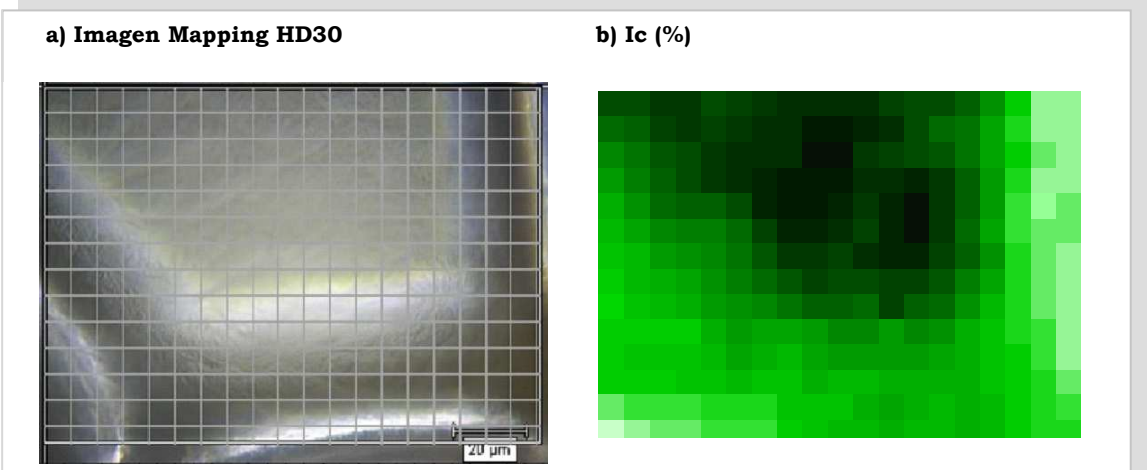
Se puede ver en la figura que la pared celular proporciona valores máximos de I_c, mientras que las aristas y vértices celulares presentan valores menores y homogéneos, no existiendo variación visible en el tránsito entre estos últimos elementos. La

resolución de los diferentes puntos del mapping anterior evidencia que la resolución de los ensayos (1 μm^2) es adecuada.



Nota: Cada intersección del diagrama de *mapping* representa un punto de recogida.

Figura 3.4.9. Mapping de una espuma HD30.



Nota: La escala verde gradual de color, señala con I_c= 43 % y con I_c=57%.

Figura 3.4.10. Ic (%) obtenida de la aplicación de Ströbl-Hagedorn a la espuma HD30.

B. Aplicación de Difracción de Rayos-X en configuración Micro-foco.

En los puntos anteriores, se han visto diferentes ejemplos de cómo los resultados de los análisis provenientes de espectroscopía Raman están influenciados por el grado de orientación de la muestra en los diferentes elementos estructurales. En este punto es interesante presentar unos primeros resultados del análisis de la microestructura mediante difracción de rayos X, realizados sobre los diferentes elementos de la espuma LD33 en la línea 11 (Micro-foco) del Sincrotrón de Grenoble [52].

En la Figura 3.4.11.b se representan las dos líneas estudiadas (1 y 2) de una muestra de espuma LD33 mediante difracción de Rayos X del mapping completo realizado a 50 aumentos. La imagen de la Figura 3.4.11.a ilustra los diagramas de difracción de todos los puntos analizados, y en ella puede observarse cualitativamente las diferencias entre los puntos correspondientes a aristas y a pared celular, en la intensidad de los difractogramas.

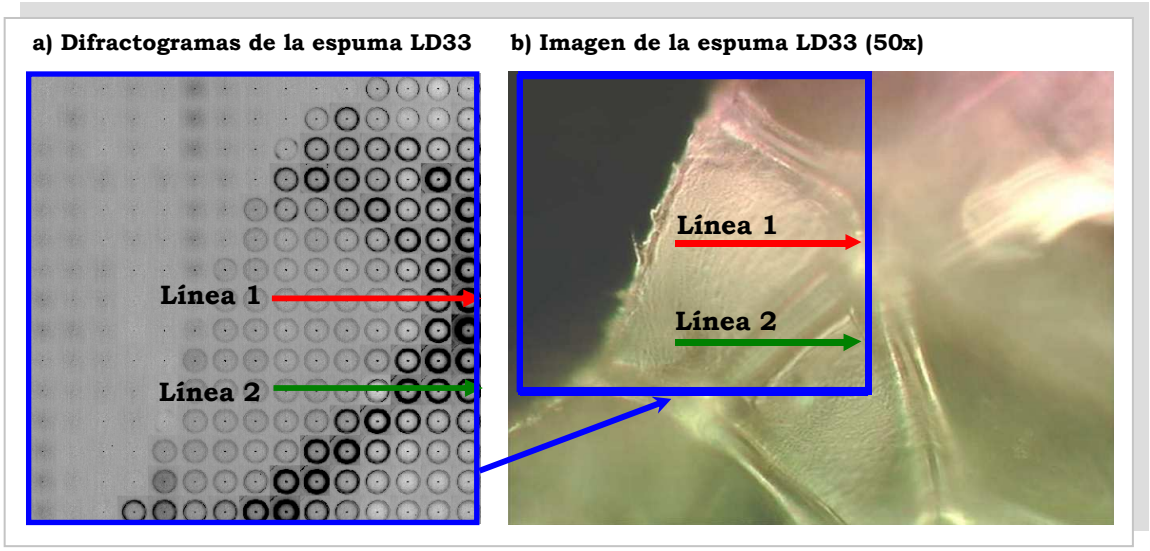


Figura 3.4.11. Imagen del experimento de rayos X y resultados de los diagramas de difracción.

Como se ha visto en el apartado 3.3.1.4 el índice de cristalinidad puede evaluarse como el cociente de la suma de áreas integradas debidas a reflexiones cristalinas (planos 110, 200, 210 y 020) entre el total de las reflexiones observadas (cristalinas y el halo amorfo). El cálculo de las áreas integradas de las bandas se ha realizado de manera análoga al cálculo de áreas integradas de los espectros Raman, con la rutina de ajuste de Gramms Research 2000.

En la Figura 3.4.12 se presenta, a modo de ejemplo, el difractograma del punto correspondiente al vértice celular de la línea 1. La señal de intensidad se obtuvo a través de la integral radial para cada ángulo de difracción 2θ.

En la Figura 3.4.13 se representa el índice de cristalinidad calculado para todos los puntos analizados en las líneas 1 y 2 de las figuras anteriores. En la línea 1 el contenido cristalino va creciendo a medida que se acerca al vértice de la espuma LD33. En el análisis de la línea 2 se produce un incremento de la cristalinidad al pasar por la arista celular para volver a decrecer en la pared celular.

Los valores del índice de cristalinidad extraídos de difracción de Rayos X [52] son debidos únicamente a las partes cristalinas que componen la microestructura, mientras que en los espectros Raman el contenido de la fase cristalina está influenciado por la orientación molecular de las muestras estudiadas. Este efecto es mayor cuando

no se analiza la espuma de manera macroscópica, sino que los elementos analizados (paredes, vértices y aristas celulares) están en el rango de las µm, siendo determinante el grado de estiramiento y orientación que han sufrido durante el proceso de espumado.

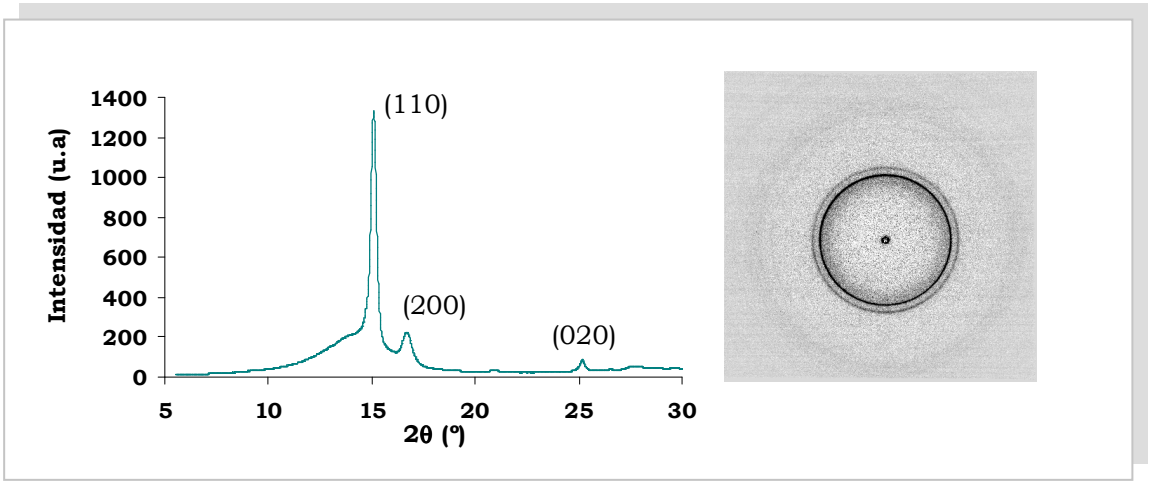


Figura 3.4.12. Ejemplo de difractograma para el vértice de la espuma LD33 de la línea 1.

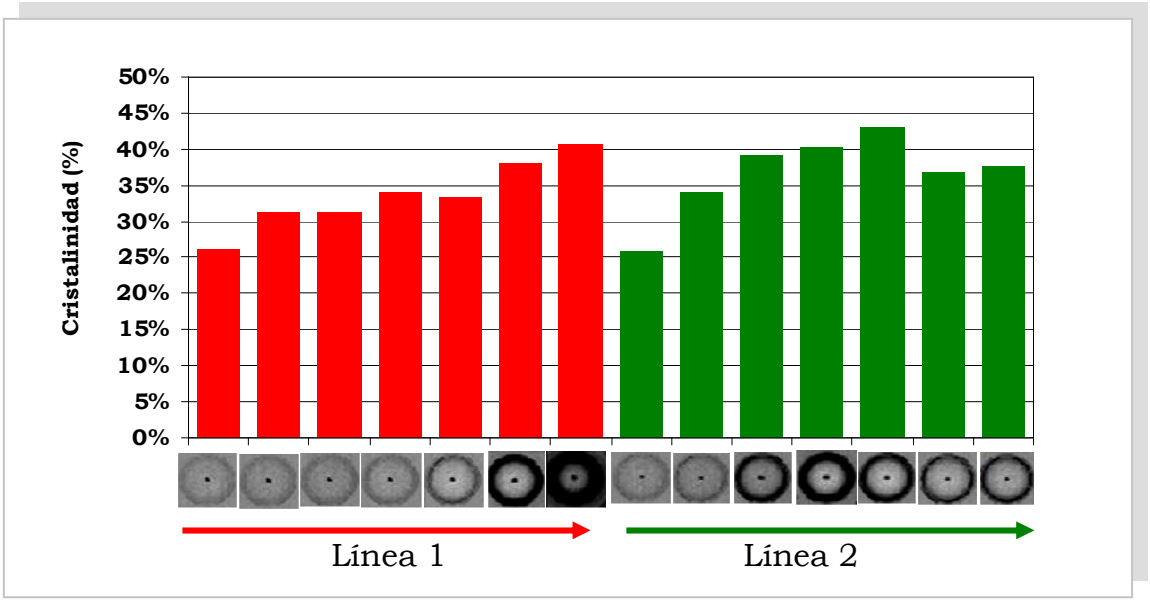


Figura 3.4.13. Cristalinidades para los puntos analizados en las líneas 1 y 2 (espuma LD33).

Por tanto, estos primeros resultados de difracción de rayos-X en configuración microfoco muestran tendencias reales de los valores de cristalinidad y su variación a lo largo de los diferentes elementos estructurales de la estructura, mientras que los valores obtenidos mediante espectroscopía Raman están fuertemente influenciados por la orientación molecular, como será analizado en detalle en apartados posteriores.

C. Comparación con la plancha sólida:

La Figura 3.4.14 muestra el promedio del espectro Raman de la plancha sólida LDPE mediante el experimento realizado en las tres direcciones perpendiculares,

comparado con las medidas de los elementos estructurales de una espuma LD15 (arista, pared y vértice) obtenidos con el haz láser perpendicular al elemento de incidencia. Las mismas tendencias vistas para la espuma HD30 en cuanto a diferencias entre los elementos estructurales (Figuras 3.4.5 y 3.4.6), se reproducen en el análisis de la espuma LD15, aunque las diferencias entre los elementos estructurales de esta última son de menor intensidad.

En resumen, los espectros de las planchas sólidas son similares a los obtenidos para las aristas y vértices celulares. Estos tres resultados difieren del obtenido para las paredes celulares de cualquier material analizado.

Una comparación cuantitativa entre espumas y planchas para todos los materiales analizados se ilustra en las Figuras 3.4.7 y 3.4.8. Las áreas integradas para la banda amorfa de espuma y plancha son similares, mientras que para la banda cristalina existen diferencias de magnitud importante.

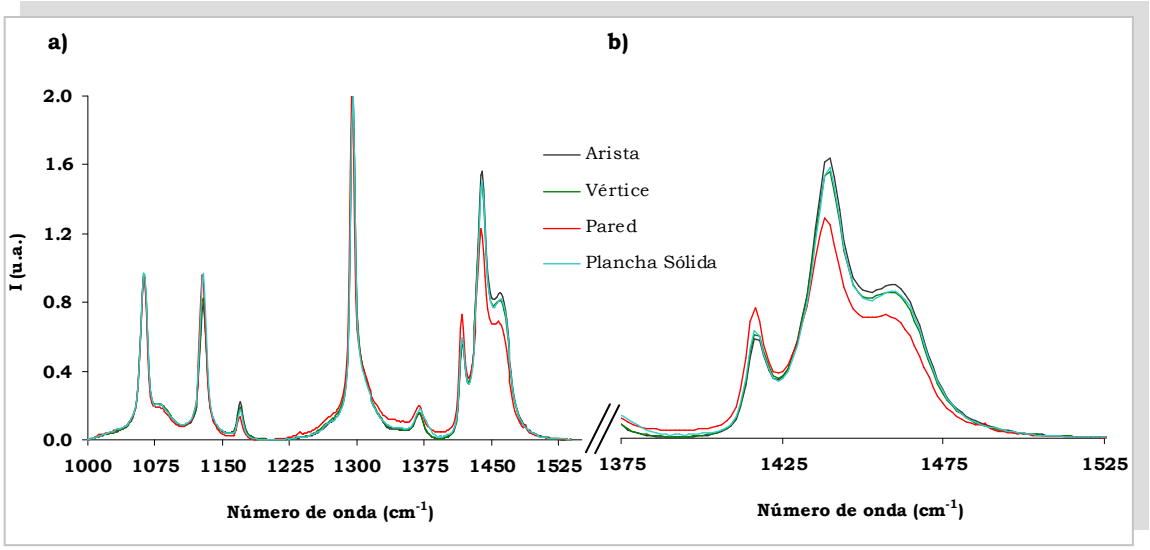


Figura 3.4.14. a) Espectros Raman para arista vértice y pared de LD15 comparados con la plancha sólida de LDPE, b) Zoom de la zona de interés.

En materiales de baja cristalinidad (LD y EVA) el área de la banda cristalina en la plancha es comparable a las aristas y vértices celulares, y es menor que el asociado a la pared celular (medidas en dirección perpendicular). Sin embargo, para materiales altamente cristalinos (HD y HL), el área integrada de la banda cristalina es mucho mayor en la plancha sólida que en cualquier elemento de la espuma analizada.

Por tanto, la homogeneidad en la morfología polimérica en espumas de similares densidades parece tener características diferenciadoras dependiendo de su composición química. En polímeros con alto contenido de ramificaciones de cadena, como son LDPE y EVA, en los que la cristalización se encuentra restringida por consideraciones topológicas, la morfología en paredes y aristas celulares es similar a la plancha sólida en términos de las áreas integradas de las bandas amorfa y cristalina.

Por el contrario, los polímeros más lineales con menos ramificaciones de cadena como son HDPE o la mezcla HLPE, presentan una banda cristalina mucho menor en cualquier elemento de la espuma que en la plancha. Este resultado indica que las transformaciones ocurridas durante el procesado de la espuma (reticulado, estiramientos forzados de la estructura, cristalizaciones, etc.) podrían restringir la "habilidad" de estos materiales para formar estructuras más cristalinas, proporcionando una microestructura con menor contenido cristalino y mayor contenido interfacial si se compara con el material precursor en plancha sólida. Las medidas de cristalinidad mediante rayos-X y DSC sustentarán esta hipótesis, encontrándose cristalinidades ligeramente mayores en las planchas sólidas que en las espumas procesadas desde HDPE y HLPE (Tabla 3.4.2).

Una hipótesis adicional para este comportamiento de la banda cristalina [27] se puede relacionar con la presencia en las espumas de *estructura cristalina ortorrómbica (ill-defined)*, donde existe una importante disrupción de los cristales ortorrómbicos, reduciendo el área integrada de la banda de 1416 cm^{-1}. Este proceso de pérdida de cristalinidad ha sido detectado en el estudio de polietilenos de alta densidad sometidos a estiramientos en frío (*cold-drawn)* [27].

D. Efecto de la composición química y la densidad de la espuma:

Por último, para cerrar el estudio de la homogeneidad de la morfología polimérica en una espuma se ha analizado en este apartado el efecto de la composición química en diferentes materiales base y la densidad en un conjunto de espumas fabricadas mediante LDPE.

Tal y como ha sido mostrado en la Figura 3.4.7, los materiales espumados con mayor intensidad de la banda cristalina son los obtenidos mediante HDPE, seguidos por HL, LD y EVA. Estos resultados siguen la tendencia indicada por los valores experimentales de cristalinidad medidos mediante DSC (ver valores de cristalinidad de la Tabla 3.4.2). La tendencia inversa se encuentra en el análisis de la banda asociada al contenido amorfo (Figura 3.4.8), hallando mayor contenido asociado a la fase amorfa para el copolímero EVA y la espuma procedente de este material, seguidos por los materiales LD, HL y HD.

De este modo, la espectroscopía Raman verifica estas tendencias obtenidas por técnicas calorimétricas, cualquiera que sea la dirección de medida en la muestra (perpendicular al haz o paralela).

Para el estudio de diferentes densidades sin variar la composición química se dispone de un conjunto de espumas de LDPE cuyos espectros han sido analizados por el mismo procedimiento anterior.

En la Figura 3.4.15 se ilustran los resultados de este estudio, no existiendo ninguna evidencia clara en el análisis de variaciones en el área integrada de la banda cristalina teniendo en cuenta la densidad de materiales con idéntica composición química. Sin embargo, la intensidad de la banda amorfa aumenta ligeramente a medida que lo hace la densidad del material resultante.

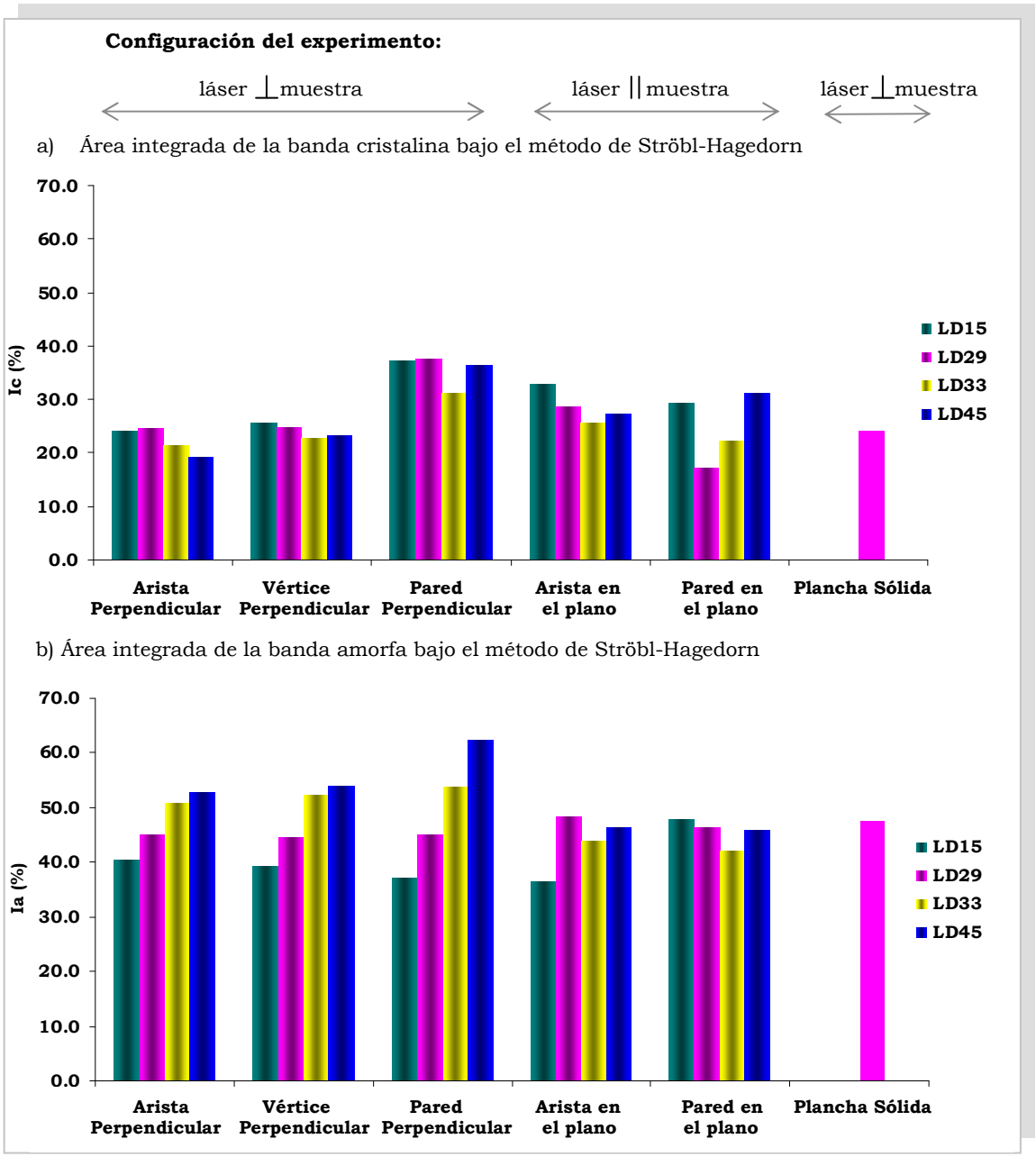


Figura 3.4.15. Resultados para diferentes densidades de espumas procedentes del material base LDPE: a) Asociados al contenido cristalino, b) Asociados al contenido amorfo.

La densidad de la espuma es una propiedad directamente relacionada con otros parámetros microscópicos del material, tales como, el tamaño celular, el espesor de las paredes, la forma de las celdas, la fracción de masa localizada en las aristas, etc. La relación entre estructura celular y morfología polimérica ha sido observada [4] mediante SEM en superficies atacadas químicamente.

Por este motivo, los resultados parecen indicar que la estructura celular y su densidad tienen una relación directa con el modo en que una espuma cristaliza. Los materiales resultantes del proceso de espumado presentarán diferentes morfologías poliméricas dependiendo de las características anteriores.

Una posible explicación a estos resultados puede localizarse en el modo en el que el estiramiento biaxial se realiza en espumas de diferentes densidades. Por otro lado, existen diferentes características en términos de las propiedades térmicas. Así, la conductividad de las espumas de muy baja densidad es menor que la de materiales con mayor densidad, utilizándose tradicionalmente como los mejores aislantes térmicos [34]. En su proceso de enfriamiento después del espumado, existe una permanencia de temperaturas más elevadas durante más tiempo que en las espumas de alta densidad. De este modo, las espumas de alta densidad podrían tener un mayor contenido amorfo pues su proceso de enfriamiento es más rápido, viéndose la formación de cristales restringida por él.

3.4.2.4. Estudio de la orientación molecular.

A lo largo de los apartados anteriores ha sido confirmado de manera experimental la existencia de un grado de orientación en los diferentes elementos estructurales de una espuma, siendo este grado característico del elemento analizado. Para la correcta interpretación de la orientación, el espectro de una poliolefina dispone de los dos modos esqueletales, centrados en 1060 y 1131 cm^{-1}. La razón de sus áreas integradas supone una correlación directa con el grado de orientación molecular, en ella la banda de 1131 cm^{-1} contiene la información y 1060 cm^{-1} normaliza las diferencias a efectos de comparación entre distintos espectros, actuando de estándar en el cociente de ambos modos [26, 27].

Intuitivamente, en la arista existe un crecimiento unidimensional forzado por un elevado estiramiento unidireccional durante el proceso de espumado. En la pared celular tiene lugar un estiramiento biaxial durante su formación (asemejándose al del hinchado de un globo). Por último, en los vértices el crecimiento bidimensional y la orientación resultante está restringida por la acumulación de material fruto de las tensiones más fuertes producidas en paredes y vértices. El análisis cualitativo anterior debe ser soportado por evidencias experimentales. El objetivo de este apartado es

mostrar evidencias de la existencia de estos tres modos de orientación distintos en los diferentes elementos estructurales.

En los siguientes puntos se analizará en primer lugar, la orientación en aristas celulares, posteriormente ésta se comparará con la obtenida en paredes y vértices. Por último, se establecerán las tendencias con las planchas sólidas precursoras de la espuma.

A. Orientación en aristas celulares.

En el transcurso de la recogida anterior de diversos *mapping* en materiales celulares se ha observado que la intensidad de algunas bandas variaba dependiendo de la colocación de la muestra, en concreto la situación de las aristas con respecto al plano de la imagen cuando las medidas espectroscópicas se realizaban sin polarización. La observación de ese hecho ha constituído el germen para el estudio mediante espectroscopía Raman de las diferencias espectrales en aristas celulares, siendo posible establecer un paralelismo con las medidas polarizadas para extraer información de la orientación de estos elementos.

Para el análisis de la orientación en aristas celulares se ha utilizado la configuración de ensayo definida en la Figura 3.3.4 sin emplear radiación polarizada. El elemento objeto del espectro se puede situar en diferentes posiciones con respecto a unos ejes imaginarios YZ. Se define el ángulo de incidencia $\boldsymbol{\alpha}$ como el formado por la arista celular con respecto al plano YZ, tomando como origen el eje Y. En todos los casos el haz láser es perpendicular a la muestra.

Operando de este modo, se han elegido un conjunto de 39 aristas celulares de la espuma LD24 con espesor medio de arista de 2 μm. En la Figura 3.4.16 se ilustra, a modo de ejemplo, diferentes aristas con distinto ángulo α con respecto al plano imaginario YZ.

El área integrada del modo esqueletal situado en 1131 cm^{-1} contiene la información referente al grado de orientación de las aristas celulares. Puesto que los espectros han sido normalizados previo a su análisis, es posible entonces prescindir de la razón entre los dos modos esqueletales pues ambos cálculos son equivalentes. De este modo, en la Figura 3.4.17 se ilustran los resultados del conjunto de aristas analizadas en función del ángulo de colocación de la arista entre 0 y 360º, definido por 3.4.16.b.

Se puede extraer que existen valores mínimos del área integrada de esta banda cuando la arista se encuentra centrada en las regiones situadas en 90 y 270º (posición vertical en el visor del microscopio), es decir sobre el eje Z de la Figura 3.4.16. Del

mismo modo sobre el eje Y, en las regiones situadas a 0, 180 y 360º, todas ellas equivalentes, las áreas encontradas son máximas. Por último, los puntos intermedios situados entre estos máximos y mínimos tienen continuidad decreciente entre ellos, encontrándose valores intermedios justamente para los ángulos de aristas a 45º (45, 135 y 225º).

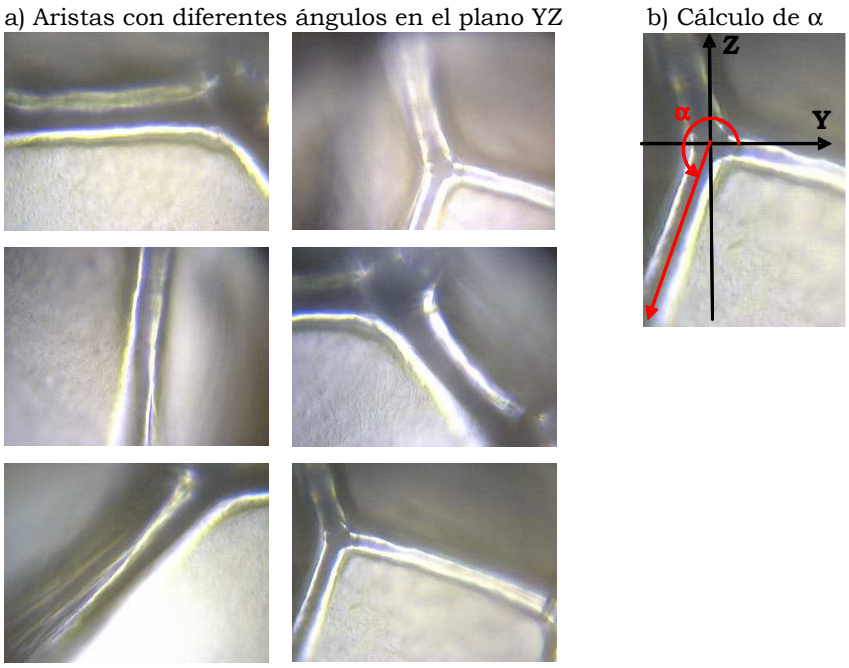


Figura 3.4.16. Micrografías de aristas celulares de la espuma LD24 (Plano del papel = plano de incidencia del haz láser).

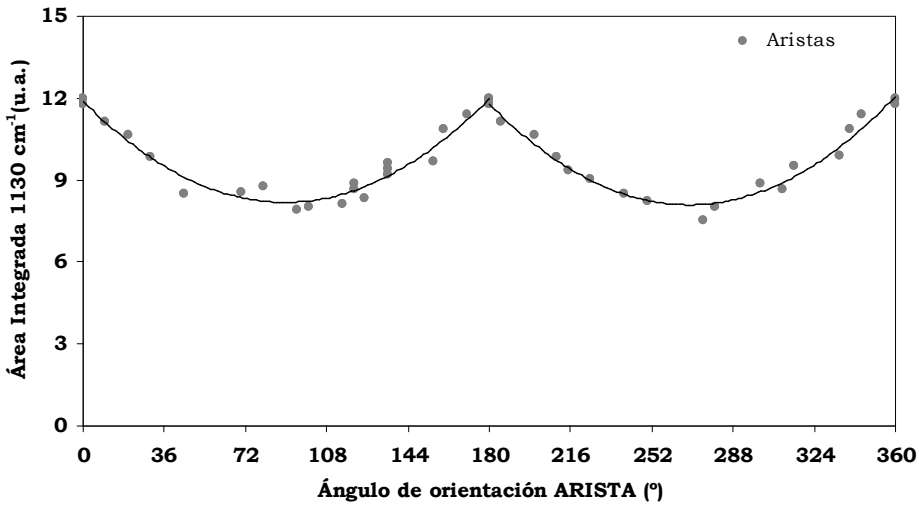


Figura 3.4.17. Variación del área del pico en 1131 cm^{-1} (espuma LD24) en función del ángulo entre la arista y unos ejes arbitrarios (valores repetidos para 0 y 360º).

Previo a extraer de este análisis en las aristas de una espuma de baja densidad conclusiones referentes a la orientación de la estructura, es necesario validar estas

tendencias en otro material de entre el conjunto analizado mediante espectroscopía Raman en este capítulo. En adelante la representación del ángulo de incidencia se reducirá al rango comprendido entre 0 y 180º, a la vista de que es equivalente medir entre 0º y 180º o entre 180º y 360º.

Se elige para el análisis la espuma HD30, material de distinta composición química, semejante densidad, mayor cristalinidad y espesores de arista sustancialmente mayores en torno a 5 µm de media. Los valores del área de la banda de 1130 cm^{-1} para las 29 aristas celulares analizadas de la espuma HD30 en diferente ángulo de orientación con respecto a los ejes arbitrarios YZ se representan en la Figura 3.4.18, junto con los resultados anteriores para la espuma LD24. De nuevo, las aristas situadas sobre el eje Y resultan en máximos del área integrada de la banda de 1131 cm^{-1}, y las localizadas sobre el eje Z mínimos de la misma banda, entre ambos puntos existe una transición decreciente directamente relacionada con el ángulo de incidencia.

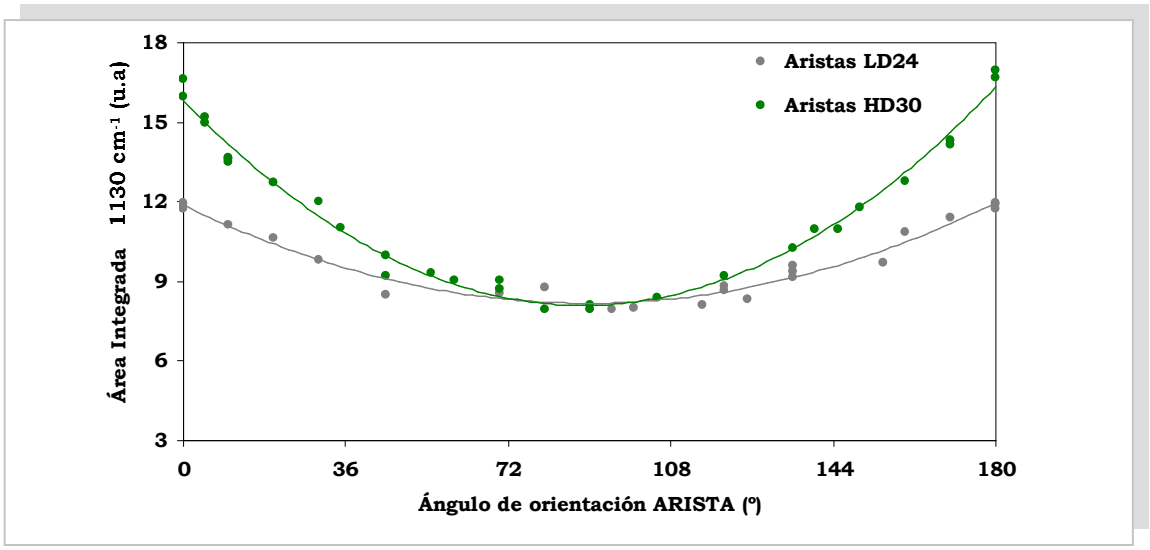


Figura 3.4.18. Variación del área del pico en 1131 cm^{-1} en función del ángulo formado por la arista con respecto a unos ejes imaginarios.

De la comparación de ambas espumas se puede extraer que las diferencias provocadas por el cambio en la colocación de las aristas está directamente relacionada con la orientación molecular. De los dos materiales analizados, es la espuma HD30 la que presenta mayor orientación molecular (mayores diferencias entre el mínimo y el máximo de las áreas integradas).

Lagarón y colaboradores [26, 27] ya mostraron que una mayor orientación molecular suele alcanzarse en muestras de mayor cristalinidad cuando las condiciones de estirado son similares, existiendo correlaciones entre muchas de las vibraciones espectrales [53]. Así, puede comprobarse que la razón de los dos modos esqueletales aumenta con la densidad del material base para la misma configuración de ensayo.

Esta idea es concordante con el hecho de que al relajarse las tensiones producidas por el proceso de espumado, las áreas cristalinas desarrolladas mantienen buena parte de la orientación molecular adoptada.

Bentley y Hendra [39] reportaron que la intensidad de las bandas era altamente dependiente de la orientación del material analizado en un espectro Raman estudiado bajo luz polarizada, como habitualmente es la radiación producida por un láser. Analizando muestras en diferente orientación, con y sin la introducción de elementos polarizadores, en la recogida del espectro pudieron observar las analogías y distinciones entre las distintas bandas analizadas. En particular, las mayores diferencias entre espectros se encontraron rotando 90º la muestra con estructura orientada en una dirección, en este artículo la muestra analizada correspondía a una fibra sintética altamente orientada.

El experimento en el que la dirección de polarización coincidía con la dirección de orientación de la fibra analizada incrementaba la intensidad de los modos de vibración con simetría A_g [39], es decir, los ejes Z´ y Z eran coincidentes (ver Figura 3.3.6). De lo expuesto en la Tabla 2.3.1, puede extraerse que los modos de vibración A_g están presentes en las bandas Raman localizadas en 1131, 1170, 1460, 1416 cm^{-1}, estas diferencias pueden observarse, por analogía con los experimentos de Bentley y Hendra, en la Figura 3.4.19.

Esta discusión y los resultados obtenidos para el conjunto de aristas de la espuma LD24 y HD30 permiten identificar la dirección de polarización del haz incidente, descrito como polarizado linealmente en el plano, en la dirección de las aristas situadas en dirección horizontal (0, 180 y 360º) que excita las vibraciones con simetría A_g.

Bentley y Hendra [39] compararon los resultados de las medidas en una fibra altamente orientada con una muestra de polietileno sin orientación cristalina. Este resultado concuerda con las medidas realizadas para las aristas a 90º, concluyendo que los análisis anteriores revelan que los espectros Raman en esta dirección no detectan ningún tipo de orientación molecular en la fase cristalina.

Por el contrario la orientación molecular es máxima en las aristas situadas a 0 y 180º, o lo que es lo mismo sobre el eje imaginario Y representado en la Figura 3.4.16.

En la Figura 3.4.20 se presenta un resumen de resultados según sea la relación entre la dirección de polarización del haz incidente y la dirección de la arista con respecto al plano de incidencia YZ definido en la Figura 3.4.16. La dirección de polarización del haz láser es constante a lo largo de todos los ensayos, y la dirección de la arista es variable en cada elección de este elemento. Si al rotar esta última 90º, se pasa de un máximo a un mínimo del parámetro que muestra una correlación directa

con la orientación molecular. De este modo, únicamente cabe concluir que la orientación molecular de una arista celular se encuentra sobre la dirección que sustenta su eje, no existiendo orientación marcada en la dirección perpendicular a la dirección de la arista.

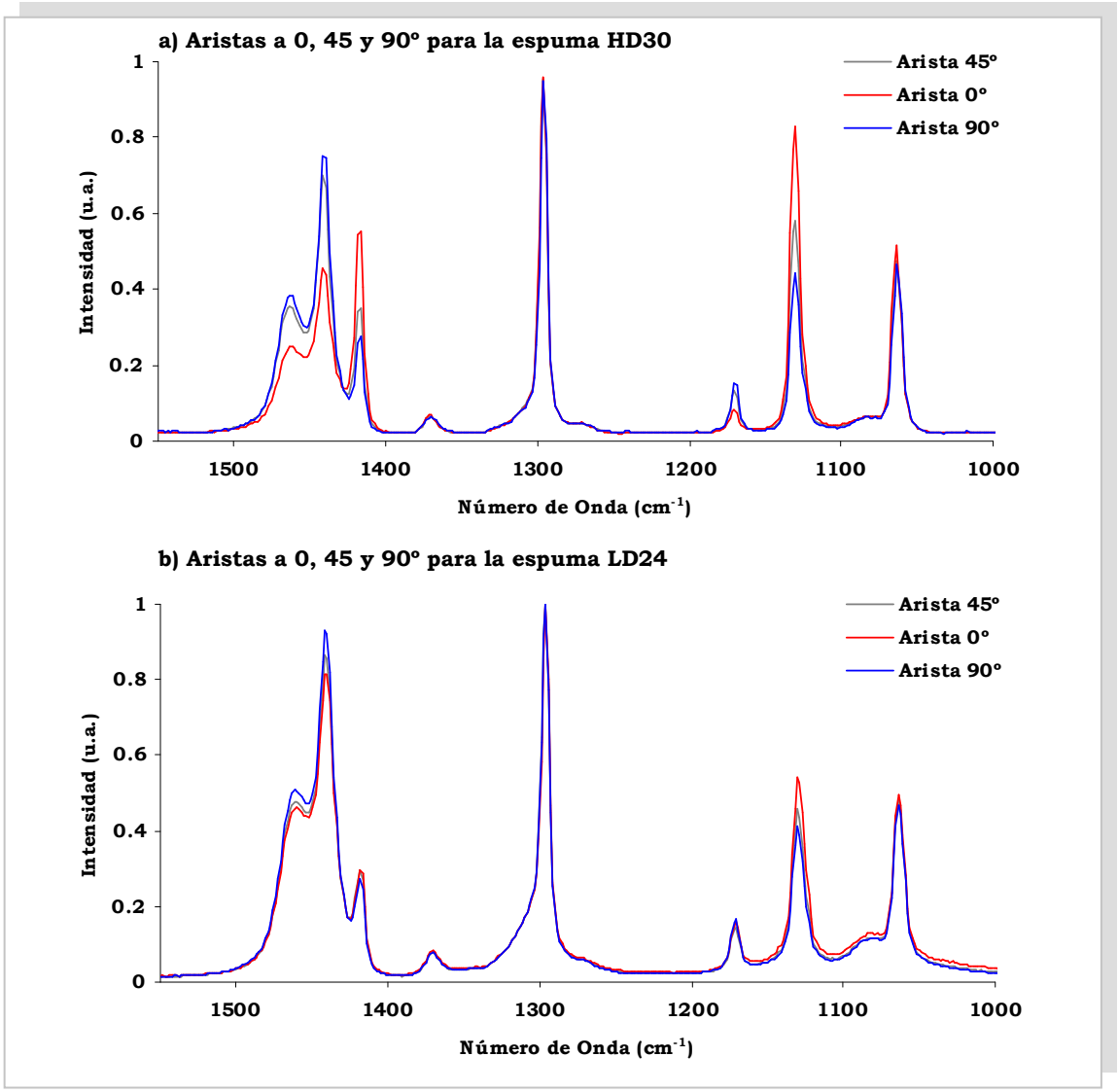


Figura 3.4.19. Espectros a 0, 45 y 90º de aristas de LD24 y HD30.

Por tanto, las aristas celulares de cualquiera de las espumas analizadas anteriormente están orientadas uniaxialmente en la dirección de su eje particular, lo que es lógico si se tienen en cuenta que en el proceso de formación de la espuma las aristas se ven sometidas a un proceso de estiramiento uniaxial que domina los resultados obtenidos.

Por otro lado, desde el punto de vista de las diferencias entre los materiales estudiados, la orientación molecular detectada es más elevada cuanto mayor sea el contenido cristalino. Este hecho se fundamente en la configuración espacial de las cadenas que componen la estructura polimérica, pues en una espuma compuesta de

polietileno de alta densidad, HDPE, las cadenas son preferencialmente largas y con pocas estructuras ramificadas, mientras que una espuma fabricada con polietileno de baja densidad, LDPE, se caracteriza por cadenas más cortas con un elevado número de ramificaciones.

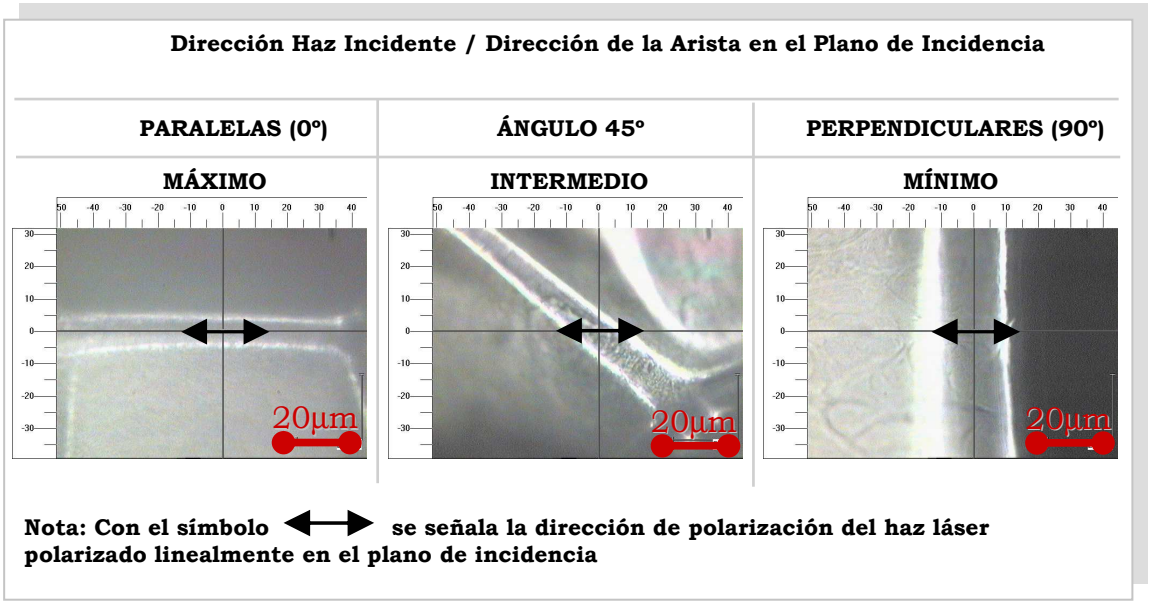


Figura 3.4.20. Resultado de la orientación en aristas celulares para los distintos ángulos de incidencia y localización de la polarización del haz incidente.

Por tanto, el estiramiento uniaxial sufrido por las aristas celulares durante el proceso de espumado será mucho más efectivo, en términos de la orientación molecular que alcance el material final, si el polímero presenta el menor número de ramificaciones posibles y si la disposición de la cadena de carbono principal es de gran longitud y presenta alta linealidad.

B. Orientación en paredes y vértices celulares.

Una vez observadas las tendencias en el área integrada de la banda de 1131 cm^{-1} en las aristas celulares de los materiales estudiados, es posible analizar con idéntica configuración de ensayo los espectros micro-Raman de las paredes y vértices de las espumas LD24 y HD30.

En estos elementos no es posible elegir diferentes orientaciones de muestra, pues no presentan un eje de crecimiento visible. Por ello, se eligen 5 paredes y 5 vértices aleatoriamente de cada uno de los materiales, para compararlos con los resultados del apartado anterior. En la Figura 3.4.21 se ilustran todos los resultados obtenidos.

En primer lugar, de las cinco repeticiones realizadas sobre cada uno de los elementos en los dos materiales se obtienen valores del área integrada del modo esqueletal con una desviación en el rango de 0.3 a 0.8 %. Este resultado sugiere, que

de forma contraria a las aristas celulares, no existe una dirección preferencial que produzca diferencias en el análisis del área integrada de los espectros obtenidos. Por esta razón, no hay influencia en los resultados debido a la elección del elemento analizado.

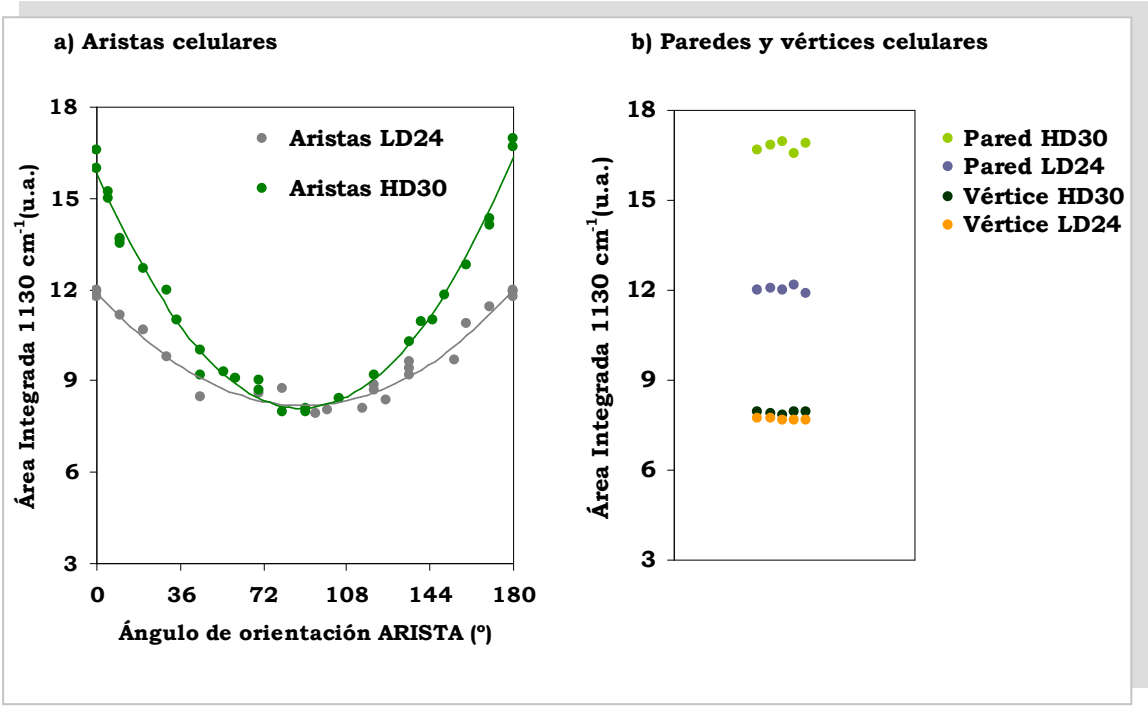


Figura 3.4.21. Resultado de la orientación para los distintos elementos estructurales de los materiales LD24 y HD30.

En un segundo nivel de análisis, las paredes celulares de la espuma LD24 coinciden en magnitud con los máximos de la curva para las aristas del mismo material. Por otro lado, para la espuma HD30, el resultado obtenido sigue la misma tendencia, los máximos de la curva en aristas coinciden con las paredes celulares. Este hecho revela en primer lugar, que la orientación detectada en paredes es máxima e independiente del espectro recogido, por ello cabe concluir que en las paredes celulares la orientación se detecta en todas las direcciones. En la pared celular el crecimiento bidimensional es libre en todas las direcciones, puesto que el estiramiento que sufre durante el proceso de espumado es biaxial. De nuevo, al comparar los materiales LD24 y HD30, la orientación producida en espumas procedentes de HDPE presentan un mayor grado de orientación.

En el último nivel de análisis se encuentran los vértices de las espumas estudiadas. Los resultados obtenidos para los dos materiales muestran los mismos valores independientemente del vértice elegido para la realización del espectro, al igual que ocurría en paredes celulares. En la Figura 3.4.21, el conjunto de vértices de las dos espumas estudiadas están localizados en el punto mínimo de su curva respectiva de la orientación de las aristas. Entre las dos espumas analizadas existe una diferencia

máxima del 2.8 %. Por tanto, en los vértices la orientación resultante del proceso de espumado está restringida por la acumulación de material fruto de las elevadas tensiones producidas en paredes y aristas celulares, no detectándose ningún tipo de orientación.

C. Comparación de los resultados de espumas con las planchas sólidas.

Para hacer consistentes todos los resultados anteriores, es posible realizar un último nivel de comparación con la plancha sólida de la que procede cada espuma analizada. Es conocido que en la plancha sólida, fabricada mediante un proceso de extrusión, la orientación preferente se encuentra justamente en la dirección del plano de extrusión.

En la Figura 3.4.22, se ilustra por analogía con la Figura 3.3.6, la configuración para los experimentos en la plancha sólida LDPE. Una muestra cúbica es extraída con la dirección de extrusión localizada, a partir de este punto, es posible analizar dos planos preferentes manteniendo la dirección de extrusión paralela o perpendicular con respecto al vector de polarización del haz incidente. Los espectros así realizados sobre el material LDPE se denominarán con las coordenadas de su plano de incidencia, es decir, YZ, ZY, XZ y ZX, respectivamente.

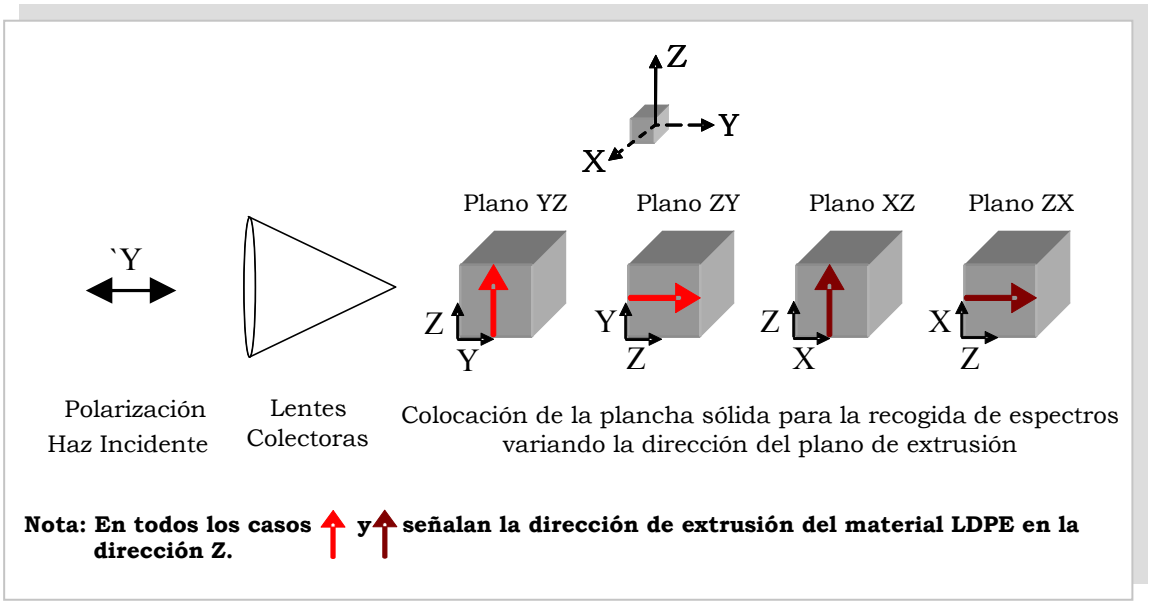


Figura 3.4.22. Distintas configuraciones de ensayo para un haz láser polarizado sobre distintas orientaciones de la muestra LDPE.

En la Figura 3.4.23 se representan los resultados del análisis del modo esqueletal 1131 cm^{-1} para tres repeticiones en cada una de las direcciones del material LDPE comparados con los resultados anteriormente mostrados de la espuma LD24 en los distintos elementos estructurales que la forman (aristas, vértices y paredes celulares).

Los resultados obtenidos en las planchas sólidas para cada plano de incidencia son independientes de las zonas elegidas para realizar la medida.

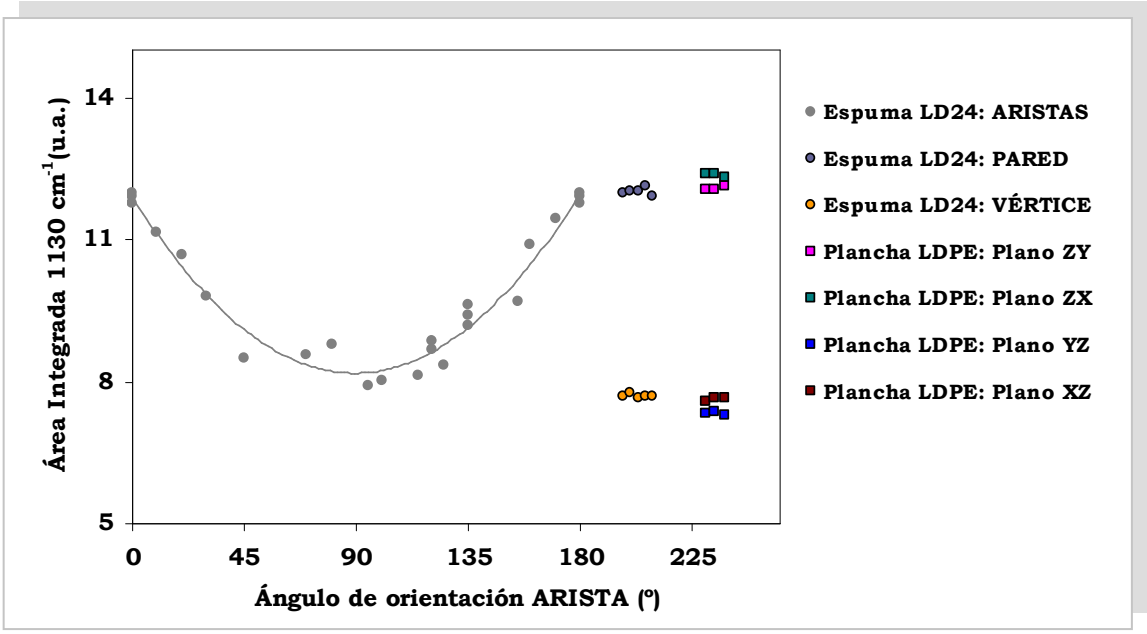


Figura 3.4.23. Comparación de resultados para aristas, vértice y pared de la espuma LD24 con la plancha sólida de partida en distintas direcciones.

Los valores máximos para las planchas sólidas ensayadas se localizan cuando la dirección de polarización del haz incidente y la dirección de extrusión de la plancha son coincidentes, esto ocurre en los planos de incidencia ZY y ZX. Por el contrario, si ambas direcciones son perpendiculares, véase los espectros en los planos YZ y XZ, el área integrada de la banda de 1131 cm^{-1} es mínima. La desviación de los promedios de ZY-ZX e YZ-XZ supera en este caso el 2 % de desviación, este valor es más elevado que el obtenido en espumas debido a que el corte de las direcciones es manual y para su colocación en el visor del microscopio sólo se dispone de una dirección macroscópica señalada. Por esta misma causa no se han podido realizar espectros de planchas sólidas rotando la dirección de extrusión a lo largo de todo el plano de incidencia 360º, suponiendo de antemano que se encontrarían los mismos resultados que en aristas celulares.

En la Figura 3.4.23, se ilustran de manera global todos los resultados, para todas las localizaciones en plancha o espuma. Si el vector polarización de la radiación láser incidente coincide con la dirección de orientación preferente de la estructura molecular se produce un máximo en el área integrada de la banda de 1131 cm^{-1}. Para el caso de que ambas direcciones sean perpendiculares se produce un mínimo, no detectando ninguna orientación preferencial.

De este modo, ha sido posible evaluar las direcciones de orientación molecular inducidas por el proceso de espumado en aristas y paredes celulares, confirmadas posteriormente por su comparación con la plancha sólida de la cual procede el material. Así, se ha concluido que en los vértices de las celdas no existe una ordenación preferida sino que suponen un elemento de acumulación de cadenas poliméricas, restringida por las fuertes tensiones que soporta el resto de la estructura durante el espumado. El conjunto de resultados anteriores establece una correlación completa en términos de la orientación molecular debida al proceso de espumado, para la que no sólo es necesario tener en cuenta los espectros realizados sino también la configuración del espectrómetro elegida [39]. Resultados semejantes a los mostrados para la espuma LD24 se encontraron en el análisis de la plancha sólida HDPE comparados con los elementos estructurales de la espuma HD30 (no mostrados).

3.4.2.5. Estudio de la orientación (morfología polimérica) mediante el análisis de espectros micro-Raman polarizados.

Las medidas mediante espectroscopia micro-Raman con la introducción de un elemento polarizador en el camino óptico de la radiación incidente son habituales en el estudio morfológico de las poliolefinas [17, 39, 41, 47, 54-56], así como de cualquier otro tipo de material polimérico Estas técnicas están indicadas para la detección de la información proporcionada por cada una de las componentes, perpendicular y paralela, de la radiación procedente de la muestra analizada.

La razón de los modos esqueletales del polietileno (1131 y 1060 cm^{-1}) son las bandas habituales para el estudio de la orientación [17, 39, 41, 47, 54-56] ya que proveen de una estimación, más adecuada que otros modos de vibración, por sus modos de simetría, A_g+B_{1g} y B_{2g}+B_{3g}, que intensifican la dirección de estiramiento de la cadena C-C, paralela y perpendicular, respectivamente. Tanto la fase cristalina como la fase amorfa contribuyen a la intensidad recogida en ambos modos de vibración.

En términos generales, el elemento polarizador es introducido en el equipamiento de ensayo (ver Figura 3.3.3), siendo posible por medio de una calibración adecuada, recoger los espectros de la muestra en diferentes polarizaciones, tal y como se muestra en la Figura 3.3.6. En todos los casos, es posible situar la muestra analizada en distintas orientaciones sobre el plano de incidencia YZ, coincidiendo el origen (0) con el punto de incidencia del haz láser. En la Figura 3.4.24, se muestra un ejemplo para una arista celular, situada sobre el plano YZ, en la que la radiación de salida presenta polarización lineal, y la radiación procedente de la muestra (recogida en geometría de *backscattering*) ha sido polarizada en cada caso en la misma dirección que el haz incidente.

En ensayos Raman polarizados es habitual el uso de la notación de Porto [16, 39, 57]. Mediante cuatro letras se define totalmente la configuración de ensayo, la primera y la última señalan la dirección del haz incidente y la dirección de recogida, respectivamente. Las dos restantes, situadas entre paréntesis, describen la polarización inicial del láser y la resultante del paso por el polarizador.

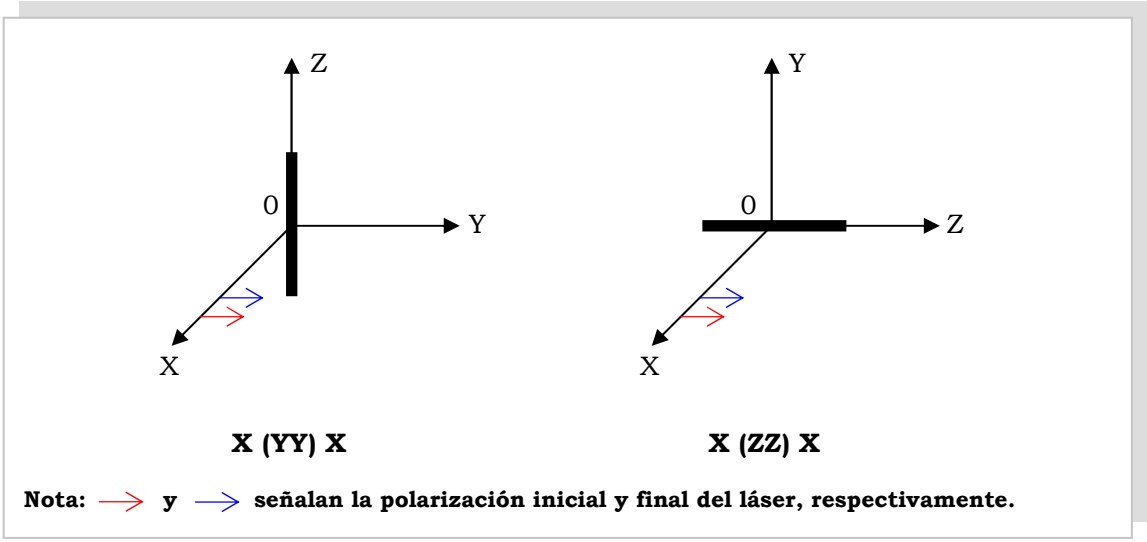


Figura 3.4.24. Ejemplo de configuración de ensayo para una arista celular para el cálculo de la razón de polarización.

En la geometría anterior, es posible calcular la razón de depolarización realizando la equivalencia entre la notación de Porto y la notación estándar que muestra el cociente entre las componentes perpendicular y paralela, tal y como veíamos en la ecuación (3.3), del siguiente modo:

$$Razón \quad de \quad Depolarización = \rho = \frac{I_{X(YY)X}}{I_{X(ZZ)X}} = \frac{A_{\perp}}{A_{II}} \tag{3.5}$$

Se procede del mismo modo para el análisis de los distintos elementos de la espuma o plancha sólida, siendo posible variar únicamente la polarización sobre cada elemento situado en una orientación fija.

El grado de orientación a lo largo de la dirección de estiramiento está directamente relacionado con la medida de la razón de depolarización realizada como se ha descrito anteriormente [16, 56]. De este modo:

- Si $\rho \approx 1$, no se detecta orientación o se encuentra compensada en las dos direcciones paralela y perpendicular. Es decir, $A_{\perp} \approx A_{||}$.

- Si $\rho >> 1$, existe un exceso de orientación en la dirección perpendicular, es decir, $A_{\perp} >> A_{||}$.

- Si ρ <<1 , existe un exceso de orientación en la dirección paralela, es decir, $A_{\perp} << A_{\parallel}$.

Partiendo de que la polarización inicial del haz incidente se encuentra en la dirección paralela, sobre el eje Y de la Figura 3.3.6, sólo el primer y tercer caso pueden darse con la configuración aquí empleada. Moviendo la muestra en cada caso, sobre los ejes del plano de incidencia, se puede detectar la orientación en cada dirección. En la Figura 3.4.25 se ilustran los resultados de la razón de depolarización para todos los elementos analizados anteriormente de la plancha LDPE y la espuma LD24, de forma análoga a la Figura 3.4.23 con el mismo código de colores.

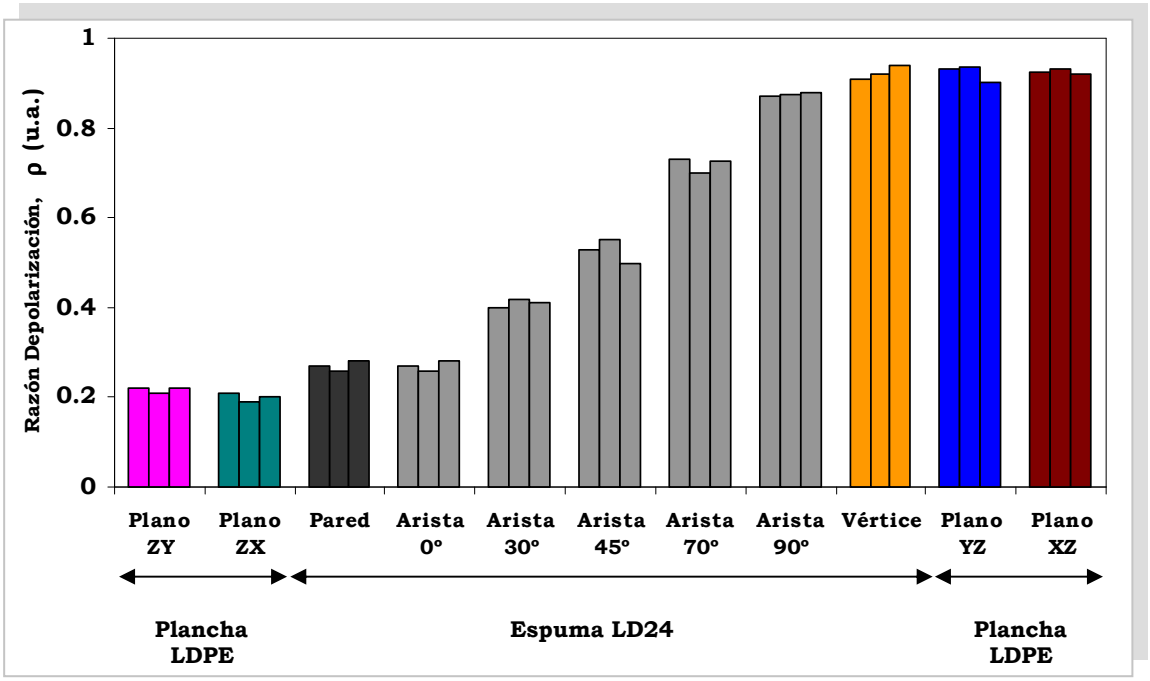


Figura 3.4.25. Razón de depolarización de todos los elementos estructurales de la espuma LD24 y la plancha sólida LDPE.

Todos los elementos analizados, en los que la dirección del estiramiento es perpendicular a la dirección de polarización del haz incidente o para la que no existe orientación, presentan razones de depolarización muy próximas a la unidad, lo que implica que no se detecta una orientación preferente. Esto sucede para la plancha LDPE en sus planos de incidencia YZ y XZ, y para el vértice celular y la arista situada con un ángulo α=90º (equivalente a la dirección Z de la Figura 3.3.6).

Por el contrario, los elementos analizados, en los que la dirección del estiramiento es paralela a la dirección de polarización del haz incidente presentan razones de depolarización mínimas, indicando que la componente paralela de la radiación recogida es mucho mayor que la componente perpendicular. En este caso, existe una orientación preferente en esa dirección, esto puede observarse para la plancha LDPE en sus planos

de incidencia ZY y ZX, y para la pared celular y la arista situada con un ángulo α=0º (equivalente a la dirección Y de la Figura 3.3.6).

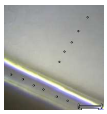
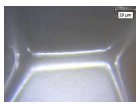
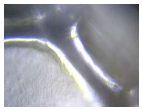
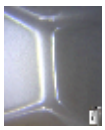
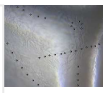
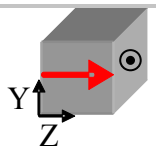
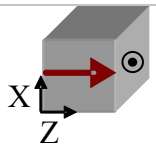
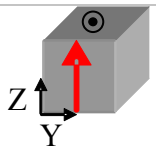
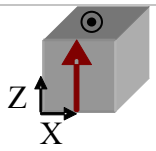
Por último, analizando aristas celulares situadas en distintos ángulos de incidencia en el plano de realización del ensayo, puede verse que del mismo modo que en la Figura 3.4.22, el valor de la razón de depolarización disminuye a medida que la posición de la arista se aproxima a la dirección de su estiramiento durante el proceso de espumado.

Los resultados anteriores son consistentes con las medidas de la orientación obtenidas en el apartado 3.4.2.4, mediante ensayos sin polarización. Resultados semejantes se obtienen del análisis de otras espumas y planchas de diferente composición química (no mostrados).

La razón de depolarización de las bandas asignadas a los modos esqueletales ha demostrado estar directamente relacionada con la orientación molecular uniaxial [17, 39, 58] de muestras de polietileno, cuando el eje de orientación de la muestra es paralelo a la dirección de polarización del haz incidente. Esta afirmación es válida para medidas con polarización o sin ella. La banda de 1131 cm^{-1} ha sido empleada para identificar la orientación de la cadena principal de carbono en configuración *all-trans* desde las primeras investigaciones de Snyder realizadas en la década de los 60 [59-61]. El eje del movimiento definido por ella es siempre el eje *c* de la unidad repetitiva del polietileno [41, 62], por esta razón siempre indica la dirección del estiramiento y ha sido aplicado a fibras y films orientados, confirmando todos los posibles estados orientadas desde el fundido hasta un sólido que posteriormente es estirado.

En la Tabla 3.4.3 se resumen todas las conclusiones anteriores derivadas de los análisis de espectros Raman polarizados en espumas y planchas de las muestras analizadas.

Tabla 3.4.3. Conclusiones del análisis mediante configuración Raman polarizado.

	Elemento Analizado	Configuración Ensayo	Resultados análisis de experimentos Raman Polarizados
Espumas	Pared		$\rho<<1$, $A_{\perp}<<A_{\parallel}$ Se detecta orientación en la dirección de polarización del haz incidente, para cualquier colocación de la muestra
	Arista 0º		$\rho<<1$, $A_{\perp}<<A_{\parallel}$ Se detecta orientación en la dirección de polarización del haz incidente, con la arista situada sobre el eje Y
	Arista 10 a 80º		$0.4<\rho<0.7$, $A_{\perp}<A_{\parallel}$ Situación intermedia. Existe orientación, pero no se detecta debido a la colocación de la muestra.
	Arista 90º		$\rho\approx1$, $A_{\perp}\approx A_{\parallel}$ No se detecta orientación. Las componentes paralela y perpendicular están compensadas
	Vértice		$\rho\approx1$, $A_{\perp}\approx A_{\parallel}$ No se detecta orientación. Las componentes paralela y perpendicular están compensadas
Planchas Sólidas	Plano ZY		$\rho<<1$, $A_{\perp}<<A_{\parallel}$ Se detecta orientación en la dirección de polarización del haz incidente si coincide con la dirección de extrusión
	Plano ZX		$\rho<<1$, $A_{\perp}<<A_{\parallel}$ Se detecta orientación en la dirección de polarización del haz incidente si coincide con la dirección de extrusión
	Plano YZ		$\rho\approx1$, $A_{\perp}\approx A_{\parallel}$ No se detecta orientación. Las componentes paralela y perpendicular están compensadas.
	Plano XZ		$\rho\approx1$, $A_{\perp}\approx A_{\parallel}$ No se detecta orientación. Las componentes paralela y perpendicular están compensadas.

Notas:
- Polarización haz incidente ´Y
- Haz resultante en ´Y (para polarización paralela) y en ´Z (para polarización perpendicular)

3.4.3. Medida del Índice de Cristalinidad mediante diferentes técnicas experimentales.

Existen diversas técnicas experimentales para evaluar el contenido de las fases cristalina y amorfa en muestras de poliolefinas, bien sean éstas espumadas o sólidas [11-31]. En el apartado 2.3.1.4 del Capítulo 2 se ha presentado una detallada discusión de los resultados y sus métodos de obtención, existiendo en la bibliografía existente importantes diferencias en sus resultados. Por este motivo se presenta en este apartado, la determinación del índice de cristalinidad de muestras de espumas de poliolefina y sus planchas sólidas precursoras para dilucidar las diferencias existentes en estos materiales, siendo realizado este estudio con una variedad de técnicas de carácter novedoso en este tipo de materiales.

Las medidas realizadas mediante DSC, WAXS y Raman fueron obtenidas de muestras idénticas con la misma historia térmica. Por esta razón, los datos del índice de cristalinidad procedente de las medidas de DSC corresponden al primer ciclo de calentamiento y no al segundo, en el que existiría un borrado de la historia térmica previa del material analizado.

En los siguientes apartados se discuten los valores obtenidos para todos los experimentos realizados analizados para las muestras macroscópicas y no sobre los diferentes elementos estructurales. Por último, se establecerá en el punto 3.4.4 una comparación entre todos ellos.

3.4.3.1 Índice de cristalinidad medido mediante DSC.

En la Tabla 3.4.2 (apartado 3.4.2.1) se resumen los valores de cristalinidad y punto de fusión obtenido para el conjunto de espumas analizadas y las planchas sólidas del material base.

El índice de cristalinidad aumenta con el incremento de la densidad de la plancha sólida. Un alto valor de cristalinidad está asociado a un descenso de las ramificaciones y los grupos laterales [4], por ello las planchas VA y LD presentan valores inferiores que HL y HD.

Análogamente al caso de las planchas, la cristalinidad del conjunto de espumas aumenta con la densidad de la plancha sólida de la cual proceden y con el descenso de ramificaciones de cadena. Tanto espumas como planchas siguen la misma tendencia en función de la composición química.

Por grupos de materiales, la cristalinidad de las planchas sólidas más lineales (HD y HL) es mayor que la de las espumas con la misma composición química. Sin embargo, para LD y VA estas diferencias son inapreciables. Por último, el punto de fusión del

material se produce a mayor temperatura para planchas sólidas que para espumas, en todos los materiales analizados.

3.4.3.2. Índice de cristalinidad medido mediante WAXS.

En la Figura 3.3.2 se ha descrito el experimento de recogida de difractogramas en cuatro direcciones para cada muestra analizada, tal y como se detalla en la ecuación (3.2). El cálculo de los índices de cristalinidad se realizó sobre cada uno de los ensayos, no existiendo diferencias reseñables entre ellos (ver desviación estándar). El promedio de las medidas del índice de cristalinidad para cada muestra, tal y como se describe en el apartado 3.3.1.4 se resume en la siguiente tabla.

Tabla 3.4.4. Índice de cristalinidad de espumas y planchas mediante el análisis de los difractogramas obtenidos de los ensayos WAXS.

	Muestra	**$(1-\lambda)_{WAXS}$**	**Desviación Estándar**
Espumas	LD15	0.369	0.019
	LD18	0.397	0.015
	LD24	0.384	0.019
	LD29	0.390	0.032
	LD33	0.427	0.024
	LD45	0.385	0.006
	HD30	0.585	0.031
	HL34	0.508	0.029
	VA35	0.304	0.024
Planchas Sólidas	LDPE	0.448	0.022
	HDPE	0.675	0.056
	HLPE	0.556	0.034
	EVA	0.336	0.097

La cristalinidad obtenida por WAXS resulta superior para planchas sólidas de mayor densidad y menor contenido de ramificaciones (HDPE), que para planchas menos densas y más ramificadas (LDPE y EVA). El material HLPE presenta una cristalinidad intermedia entre HDPE y LDPE. La misma tendencia se observa en espumas. Todas las espumas del grupo LD presentan valores de cristalinidad muy similares entre sí.

Sin embargo, existen importantes diferencias entre planchas sólidas y espumas [4, 7, 32]. El material base muestra mayor cristalinidad que la espuma y esta diferencia se incrementa a medida que el valor de cristalinidad aumenta.

3.4.3.3. Micro-Raman: Obtención de la cristalinidad "macroscópica": Procedimiento y Resultados.

Como se documentó en el apartado 3.4.2.2, del análisis mediante espectroscopía Raman de los diferentes elementos estructurales de espumas de poliolefinas no es posible obtener el verdadero contenido de las fases si existe orientación en las muestras, mediante el método de Ströbl-Hagedorn. Por esta razón, la notación habitual del método de Ströbl-Hagedorn en las ecuaciones (3.4) de α_c, α_a y α_b fue modificada a la nomenclatura I_c, I_a e I_b. En este apartado, se aplicará el método descrito por Lagarón [27] para eliminar el efecto de orientación de las muestras, de modo que se obtengan valores macroscópicos del índice de cristalinidad para cada material estudiado.

Lagarón realiza una medida de la orientación molecular mediante la razón de los modos esqueletales del espectro Raman, situados en 1131 y 1060 cm^{-1}. De este modo, es posible obtener un factor K´ para la plancha sólida supuesta isotrópica e insertar este factor en las ecuaciones del método de Ströbl-Hagedorn aplicadas a cada elemento de la estructura (aristas, vértices o paredes celulares). La ecuación (2.2) del Capítulo 2, pasa a escribirse:

$$\left(\frac{I_{1130}}{I_{1060}}\right)_{PlanchaSólida} = K'\left(\frac{I_{1130}}{I_{1060}}\right)_{\substack{Pared\\ o\\ Arista}} \quad ; \quad I_c^{\,co} = I_c K' = \frac{I_{1416}}{(I_{1295+}I_{1305} + I_{1269})0.45} K' \qquad (3.6)$$

donde el superíndice *co* representa la obtención del índice de cristalinidad en la fase ortorrómbica sin influencia del efecto de la orientación. Como se recoge en la Figura 3.3.4 cada espectro fue tomado en dirección perpendicular y paralela, de forma que el promedio obtenido de la ecuación (3.6) representará información real del contenido de las fases a través de la siguiente relación geométrica:

$$\begin{aligned} I_c^{Pared,co} &= \frac{2}{3} I_c^{Pared,co}\ (perpendicular) + \frac{1}{3} I_c^{Pared,co}(paralela) \\ I_c^{Arista,co} &= \frac{2}{3} I_c^{Arista,co}(perpendicular) + \frac{1}{3} I_c^{Arista,co}(paralela) \end{aligned} \qquad (3.7)$$

Análogamente, se escribirían las ecuaciones anteriores para obtener la componente asociada a la fase amorfa. Finalmente, la proporción de masa situada en las aristas y los vértices obtenida mediante SEM (ver Tabla 3.4.1) se utiliza para calcular la cristalinidad *"macroscópica"* de las espumas analizadas, donde ya es posible utilizar la notación establecida por el método de Ströbl-Hagedorn para el contenido de fases amorfo, cristalino e interfase, del siguiente modo:

$$\begin{aligned} \alpha_c &= f_e I_c^{Arista,co} + (1 - f_e) I_c^{Pared,co} \\ \alpha_a &= f_e I_a^{Arista,co} + (1 - f_e) I_a^{Pared,co} \\ \alpha_b &= 1 - \alpha_c - \alpha_a \end{aligned} \qquad (3.8)$$

Los resultados obtenidos de la aplicación de las ecuaciones anteriores se resumen en la Tabla 3.4.5 para todos los materiales analizados. La notación α_c o $(1-\lambda)_{Raman}$ representa la medida del índice de cristalinidad de la espuma o plancha sólida analizada; este valor podrá compararse con los obtenidos mediante otras técnicas experimentales, DSC y WAXS, para establecer comparaciones entre las técnicas.

Tabla 3.4.5. Contenido de las fases cristalina, amorfa e interfase mediante la aplicación de las ecuaciones (3.7)-(3.9) a los espectros Raman.

	Muestra	$(1-\lambda)_{RAMAN}$, o α_c	α_b	α_a
Espumas	LD15	0.337	0.236	0.427
	LD29	0.276	0.229	0.495
	LD33	0.259	0.281	0.460
	LD45	0.330	0.179	0.491
	HD30	0.499	0.239	0.262
	HL34	0.474	0.182	0.344
	VA35	0.198	0.244	0.558
Planchas Sólidas	LDPE	0.241	0.283	0.476
	HDPE	0.649	0.165	0.186
	HLPE	0.552	0.108	0.340
	EVA	0.171	0.267	0.562

El índice de cristalinidad obtenido mediante Raman aumenta con la densidad de la plancha sólida, aspecto relacionado con la disminución del contenido de ramificaciones laterales y la mayor linealidad y longitud de la cadena principal de carbono. En el grupo de espumas LD, no existe una tendencia clara con la densidad del material, LD15 y LD 45 muestran valores similares y significativamente diferentes de LD29 y LD33. Estas dos espumas tienen tamaños de poro y espesor de pared muy diferentes (Tabla 3.4.1).

Por otro lado, las planchas HD y HL muestran una cristalinidad significativamente mayor que las espumas de la misma composición química. Para el caso de los materiales basados en LD y VA esta tendencia no está presente en los valores obtenidos de planchas y espumas.

En el contenido de la fase amorfa se produce un aumento con el incremento de ramificaciones de cadena. En el caso del polietileno más lineal, HDPE, el contenido de fase amorfa es mucho mayor en la espuma producida que en el material base procedente de la plancha sólida. Por último, la proporción de interfase es aproximadamente constante para todos los materiales LD y VA, sin embargo decrece ligeramente en las espumas de HD y HL, y de forma más brusca en las planchas HD y HL que muestran los valores mínimos.

3.4.4. Comparación de los Índices de Cristalinidad suministrados por las diferentes Técnicas.

Reuniendo el conjunto de resultados derivados del apartado anterior es posible establecer una comparación entre las técnicas utilizadas para la obtención del índice de cristalinidad en espumas y planchas sólidas de poliolefina.

En la Tabla 3.4.6 se resumen los aspectos cualitativos de las tendencias extraídas teniendo en cuenta tres parámetros: el efecto de la composición química, la densidad de la espuma y las diferencias entre plancha-espuma en las tres técnicas utilizadas para la evaluación del índice cristalino.

Tabla 3.4.6. Comparación cualitativa del índice de cristalinidad evaluado mediante el conjunto de técnicas experimentales: DSC, WAXS y espectroscopía Raman.

	$(1-\lambda)_{DSC}$	$(1-\lambda)_{WAXS}$	$(1-\lambda)_{RAMAN}$
Composición Química	HD > HL > LD > VA	HD > HL > LD > VA	HD > HL > LD > VA
Densidad	Sin efecto	Sin efecto	Sin efecto
Comparación Plancha-Espuma	- Plancha > Espuma (HD, HL) - Plancha ≈ Espuma (LD, VA)	- Plancha > Espuma (HD, HL, LD, VA)	- Plancha > Espuma (HD, HL) - Plancha ≈ Espuma (LD, VA)

El efecto de la composición química presenta un acuerdo cualitativo en las tres técnicas; los polímeros más lineales (HD) tienen un mayor índice cristalino que los copolímeros (VA) con un alto contenido de ramificaciones laterales, presentando los basados en LD valores intermedios.

En cuanto al efecto de la densidad para el grupo de espumas LD, los resultados de DSC, WAXS y Raman indican que el índice de cristalinidad permanece prácticamente constante.

En la comparación plancha-espuma se ha mostrado que las espumas producidas de planchas más lineales (HD, HL) tienen menor cristalinidad que sus materiales base. En este caso, es posible que las restricciones dimensionales de crecimiento de los cristales sean la fuente de estas diferencias, detectándose también en el contenido interfacial de estos materiales. Esta misma diferencia entre planchas y espumas se detecta en las medidas de WAXS para LD y VA.

Es posible que los distintos métodos de medida de la cristalinidad suministren valores similares, pero también pueden existir ligeras diferencias, pues cada técnica puede presentar un grado de sensibilidad a los diferentes aspectos de la estructura de las fases. La tendencia generalmente aceptada en la bibliografía [23] para la cristalinidad obtenida mediante espectroscopía Raman, medidas de densidad, calorimétricas y de Rayos X es:

$$(1-\lambda)_{RAMAN\,(\alpha c+\alpha b)} \cong (1-\lambda)_{\rho} > (1-\lambda)_{DSC} \cong (1-\lambda)_{WAXS} \cong (1-\lambda)_{RAMAN(\alpha c)} \quad (3.9)$$

En los siguientes apartados se comparan cuantitativamente los datos suministrados por cada técnica (Raman, DSC y WAXS).

3.4.4.1. Índice de Cristalinidad: WAXS vs DSC.

En la Figura 3.4.26 se representan los valores del índice de cristalinidad obtenidos mediante DSC frente a los valores resultantes de WAXS. En las siguientes figuras la composición química de las muestras se ilustra variando el color de la representación, del mismo modo el material representado se identifica por aspas y puntos, según se trate de planchas sólidas o espumas. En general todos los valores presentan una buena correlación con la línea discontinua trazada a 45º, los materiales VA y LD son los que obtienen valores más similares bajo las dos técnicas.

Por tipos de material, las espumas presentan un coeficiente de correlación al ajuste lineal de R^2=0.97, mientras que las planchas alcanzan un R^2=0.99. Se debe señalar que ambos métodos de cálculo de la cristalinidad se corresponden a modelos de dos fases, en los que únicamente se evalúan el contenido cristalino y amorfo sin tener en cuenta la interfase.

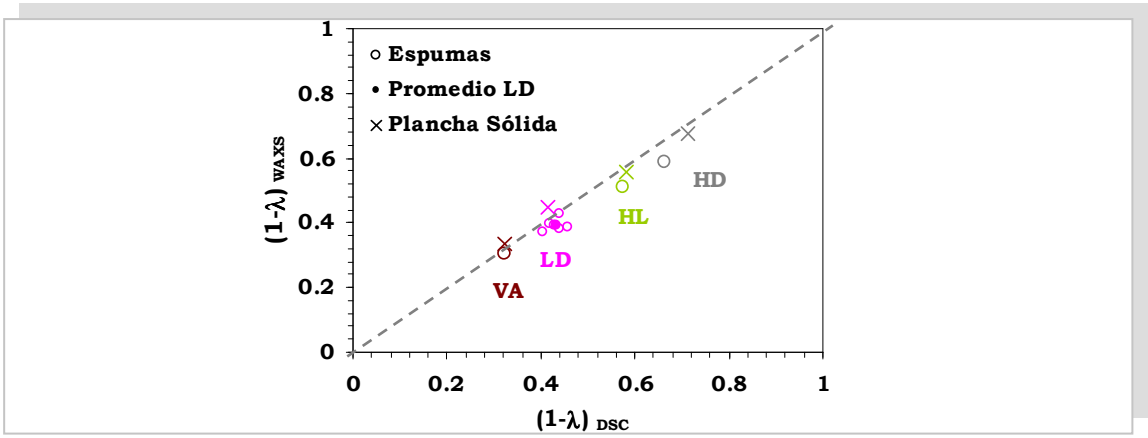


Figura 3.4.26. Comparación del índice de cristalinidad WAXS vs DSC.

Por otro lado, las mayores diferencias entre plancha y espuma, se aprecian en los materiales de alta cristalinidad, principalmente en el material HDPE. Este resultado ha sido encontrado también en las medidas mediante espectroscopía Raman.

3.4.4.2. Índice de Cristalinidad: WAXS, DSC vs RAMAN.

La Figura 3.4.27 compara los valores del índice de cristalinidad medidos mediante DSC y WAXS con los valores obtenidos para la fase cristalina mediante la aplicación de la aproximación de Lagarón en las medidas de espectroscopía Raman para todos los materiales espumados.

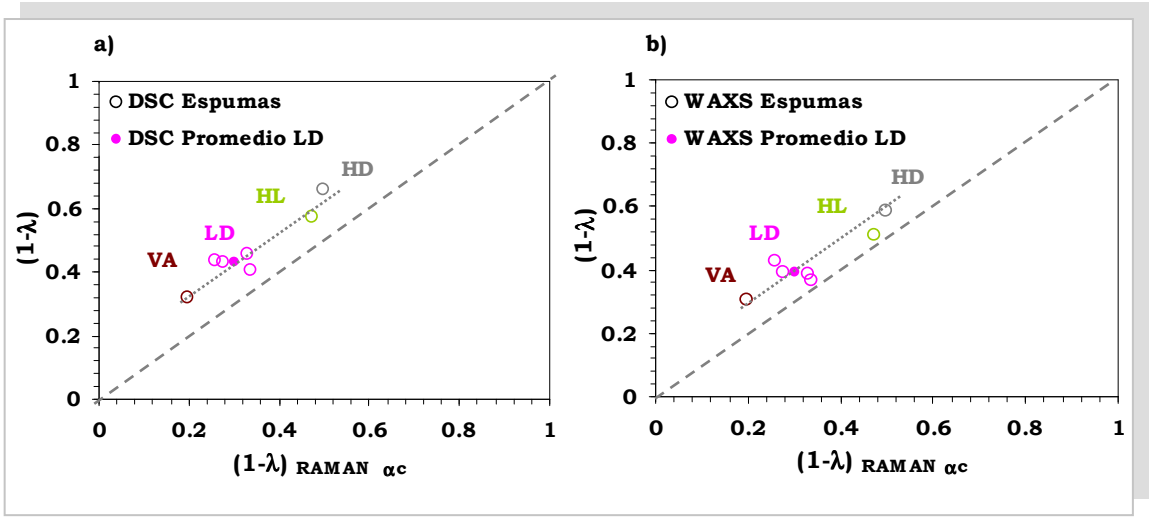


Figura 3.4.27. Comparación del índice de cristalinidad: a) DSC y b) WAXS con la fase cristalina extraída de las medidas de espectroscopía Raman.

El contenido cristalino medido por DSC y WAXS en espumas presenta diferencias con los valores obtenidos mediante Raman. En concreto, presentan valores superiores en un 13 y 9%, respectivamente. Sin embargo, las diferencias son aproximadamente constantes para todos los materiales medidos, como se puede ver en la recta punteada que representa el ajuste de todas las medidas, en comparación con la línea discontinua con pendiente 45º.

Por último, en la Figura 3.4.28 se realiza una suma de las contribuciones debidas a la fase cristalina y a la interfase obtenidas mediante espectroscopía Raman para realizar de nuevo la comparación con las técnicas anteriores.

Los valores obtenidos como suma de la interfase y la fase cristalina son un 10 y 14% más altos que las cristalinidades medidas en DSC y WAXS, respectivamente. Estas diferencias en el contenido de la fase cristalina también han sido reportadas en la literatura [25], dónde se hallaban medidas equivalentes para DSC y WAXS en el análisis de films compuestos de LLDPE, existiendo sin embargo valores un 37%

inferiores para las medidas realizadas del índice de cristalinidad mediante espectroscopía Raman.

El índice de cristalinidad medido mediante WAXS y DSC presenta valores muy similares, sin embargo el obtenido de las medidas de espectroscopía Raman es, en promedio, un 11% inferior. Este hecho tiene su interpretación en la obtención, en las medidas de WAXS y DSC, de los valores de cristalinidad a través de un modelo de dos fases, y por el contrario de tres fases en espectroscopía Raman.

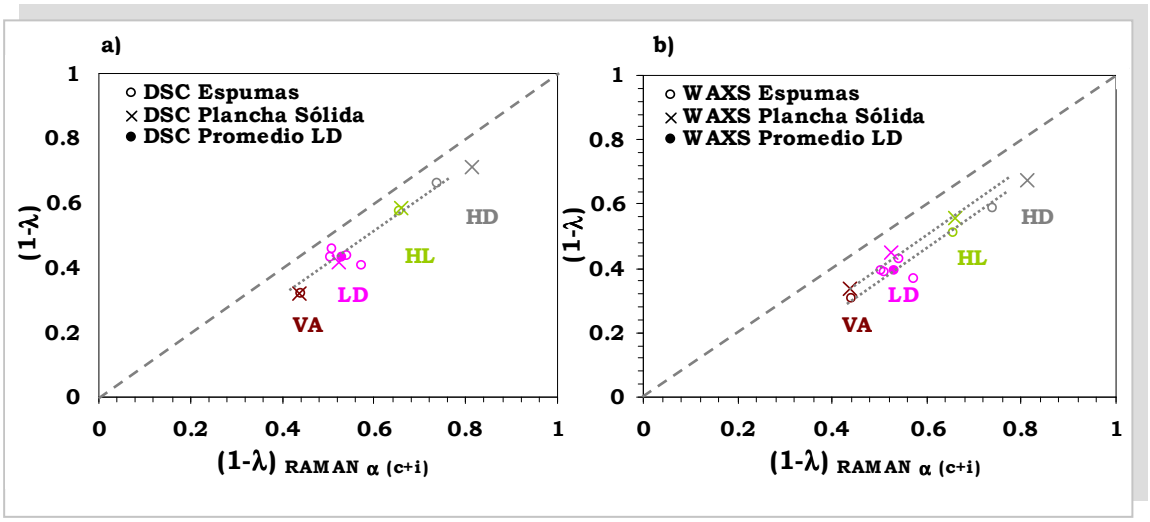


Figura 3.4.28. Comparación del índice de cristalinidad: a) DSC y b) WAXS con la suma de las componentes cristalina e interfase medidas mediante Raman.

De este modo, una posible interpretación es que la interfase en los modelos de dos fases se encuentre dividida aproximadamente a partes iguales entre los resultados del contenido cristalino y amorfo, hecho que tiene su base en la propia configuración de esta fase con una estructura con cierto grado de ordenamiento pero con pérdida de orden lateral.

Este hecho anterior se evidencia en las desviaciones paralelas de la línea de ajuste hacia arriba en la Figura 3.4.27 y hacia abajo en la Figura 3.4.28 para la comparación con la fase cristalina y con la suma de fase cristalina más interfase de las medidas Raman, respectivamente. En ambos casos, estas desviaciones del ajuste, en un rango que comprende del 9 al 14%, corresponden con los contenidos de la interfase obtenidos mediante espectroscopía micro-Raman, tal y como puede comprobarse en la Tabla 3.4.5.

Por otro lado, en las expresiones empleadas para el cálculo del índice de cristalinidad por medio de espectroscopía micro-Raman, se han empleado ciertas aproximaciones, como el hecho de suponer que la plancha sólida es isótropa en comparación con las paredes y aristas celulares de la espuma, que podrían introducir cierta desviación en los resultados obtenidos.

En todo caso, la interpretación de estos resultados no es sencilla y requiere de más investigaciones en este campo en las que el espectro Raman se mida de forma macroscópica.

3.5. CONCLUSIONES.

La aplicación de la espectroscopía micro-Raman al estudio de espumas de poliolefinas ha permitido analizar con detalle la homogeneidad espacial de su morfología polimérica. Para ello, se ha dispuesto de un conjunto muy bien definido de muestras, fabricadas según un único método de fabricación, en las que se han evaluado los siguientes aspectos:

- *Comparación Planchas sólidas vs Espuma*s: Se dispone en cada caso, del material precursor y de la espuma resultante.
- *Efecto de la composición química:* HDPE, HLPE, LDPE y EVA siguen tendencias bien definidas en linealidad, grado de ramificación y contenido cristalino. La selección de muestras es completa, tanto en espumas como en planchas. Estos materiales han sido previamente analizados en todos los aspectos térmicos, mecánicos y morfológicos por el mismo grupo de investigación (Laboratorio de Materiales Celulares, CellMat).
- *Efecto de la densidad*: Para el estudio del efecto de la densidad en las propiedades analizadas, se dispone de un conjunto de espumas en base LDPE con densidades en el rango de 16 a 42 kg/m^3.

Como resultados del estudio cualitativo de todos los materiales analizados cabe destacar:

- Con una resolución espacial en el experimento de en torno a 1 μm^2, se pueden realizar medidas experimentales en elementos estructurales de espuma, resultando en diferentes proporciones de picos asociados a las diferentes fases que componen el material.
- Este hecho, ha permitido establecer diferencias en los materiales dependiendo de su composición química y su grado de espumación. Y dentro de una misma espuma, ha sido posible analizar las diferencias de morfología existentes entre aristas, vértices y paredes celulares, hecho que no había sido estudiado con anterioridad en ninguna espuma de similares características. Se ha demostrado que existe una morfología no homogénea del polímero en dichos elementos estructurales.
- Los resultados han sido mostrados tanto en espectros independientes en diferentes localizaciones de las espumas y planchas, como en medidas de *mapping* continuos de la estructura celular, evidenciando que las diferencias son visibles en todas las ubicaciones.

Una vez analizadas cualitativamente las diferencias entre los espectros micro-Raman obtenidos para cada material, se utilizó la metodología de análisis de bandas proporcionada por el software Gramms para realizar el estudio cuantitativo. Para el cálculo se aplicó el método de Ströbl-Hagedorn. Las principales conclusiones extraídas se resumen en los siguientes puntos:

- Se ha cuantificado la morfología de la fase cristalina en los diferentes elementos (aristas, paredes y vértices), resultando que existe una distribución molecular no homogénea.

- Las paredes celulares, elementos altamente orientados, han mostrado diferencias en la banda cristalina con respecto a aristas y vértices, estos últimos poseen valores similares. Estas diferencias son mucho más importantes cuando se analizan materiales de alta cristalinidad (HDPE y HLPE).

- Por otro lado, el comportamiento de la banda asociada a la fase amorfa y su análisis cuantitativo, permite determinar que la parte amorfa de los materiales semicristalinos analizados no tienen una orientación preferencial después de haber sido sometida a un proceso de elevado estiramiento. Su distribución en los diferentes elementos de la espuma analizados es, en primera aproximación, homogénea.

- Los resultados estimados para el contenido cristalino de materiales de diferente composición química mediante la aplicación del método de Ströbl-Hagedorn están en concordancia con las medidas proporcionadas mediante DSC. La tendencia es similar tanto en el análisis de espumas, como en el de planchas sólidas.

- La comparación entre planchas sólidas y espumas ha mostrado que poseen diferente morfología cristalina. De nuevo, este efecto es más claro en materiales de alta cristalinidad, tales como HDPE. Con esta consideración, el polímero en configuración de espuma presenta menor grado de ordenamiento que el que existe en el material precursor. Para materiales con mayor contenido de ramificaciones, tales como LDPE Y EVA, las diferencias entre planchas sólidas y espumas son menos importantes.

- Finalmente, se han presentado evidencias de que la estructura celular tiene influencia en la morfología final de la matriz polimérica. En particular, se ha mostrado que la banda asociada al contenido amorfo aumenta su valor conforme se incrementa la densidad.

De los estudios anteriores, se concluyó que existía una distribución no homogénea de la morfología polimérica en los distintos elementos estructurales de la

espuma, evidenciándose por otro lado, que las medidas de espectroscopía Raman estaban fuertemente influenciadas por el grado de orientación molecular de los elementos analizados.

En este punto, se presentaron los resultados de difracción de Rayos X en configuración microfoco en una espuma (Sincrotón de Grenoble), aplicados al estudio de la cristalinidad sin influencia de la orientación o el estiramiento de las paredes, aristas o vértices celulares. Los resultados del análisis del mapping de la estructura indican que la cristalinidad es más elevada en los vértices y aristas celulares, encontrándose en las paredes celulares los valores más bajos debido a las fuertes tensiones que sufre este elemento durante la formación de la estructura celular, no viéndose favorecido el crecimiento de estructuras cristalinas.

Con las consideraciones anteriores, se realizó un estudio de la orientación molecular en los diversos elementos estructurales de la espuma. Las conclusiones extraídas de estos estudios de detallan en los siguientes puntos:

- En las aristas celulares existe un crecimiento unidimensional forzado por un elevado estiramiento unidireccional durante el proceso de espumado. Esta orientación ha sido confirmada mediante experimentos con y sin polarización de espectroscopía micro-Raman mediante el estudio realizado sobre aristas en distintas posiciones con respecto a unos ejes de referencia. El resultado es válido para materiales de distinta composición química e índice de cristalinidad.

- Del mismo modo, en las paredes celulares se ha demostrado que existe una orientación biaxial, pues en todas las medidas realizadas mediante espectroscopía micro-Raman se detectaron orientaciones máximas.

- Por el contrario, en los experimentos realizados en vértices celulares, los valores encontrados de orientación mediante comparación con los elementos anteriores son mínimos e independientemente del vértice seleccionado. Por tanto, en los vértices la orientación resultante del proceso de espumado está restringida por la acumulación de material fruto de las elevadas tensiones ocurridas en paredes y aristas celulares, no detectándose una orientación específica.

- Como confirmación de los resultados anteriores se presentó el estudio análogo de la orientación en la plancha sólida precursora de la espuma. Dicha plancha presenta orientación conocida en la dirección de extrusión. Los ensayos realizados confirmaron las conclusiones de los elementos estructurales de la espuma.

- Todos los resultados anteriores son validados tanto en las medidas sin polarización, como en las medidas polarizadas de los espectros Raman. Ambos

casos, se basan en el análisis de los modos esqueletales de los espectros de las diferentes muestras estudiadas.

Por último, la aproximación de Lagarón aplicada al método de Ströbl-Hagedorn ha permitido extraer de las medidas de espectroscopía micro-Raman de los diferentes elementos estructurales, un valor del índice de cristalinidad único y macroscópico. Este valor de cristalinidad asociado a la fase cristalina y la componente intermedia (interfase) se ha podido correlacionar con los valores obtenidos mediante otras técnicas más tradicionales para la medida del índice de cristalinidad (DSC y WAXS).

Las principales conclusiones de la comparación entre estas tres técnicas se resumen en los siguientes puntos:

- Existe un buen acuerdo cualitativo entre los tres métodos experimentales en función de la composición química de la muestra.
- En el rango de estudio del conjunto de espumas analizadas, el índice de cristalinidad que ha sido obtenido en polímeros espumados es independiente de su densidad.
- Se ha obtenido una cristalinidad superior para las planchas sólidas que para las espumas producidas con ellas en materiales muy lineales (HDPE) y en mezcla de HDPE y LDPE (HLPE). Esta tendencia es visible en los tres métodos ensayados. Sin embargo, en materiales de baja densidad y alto contenido de ramificaciones (LDPE y EVA) este efecto diferenciador entre plancha y espuma únicamente se mantienen en las medidas de rayos X.
- En el conjunto de muestras estudiadas, los valores del índice de cristalinidad obtenido mediante DSC y WAXS presentan valores similares, tanto en planchas sólidas como en espumas.
- Por último, se han encontrado diferencias en el contenido cristalino obtenido mediante DSC y WAXS comparadas con los resultados derivados de los experimentos de espectroscopía Raman.

Un aspecto importante en el desarrollo de estos materiales espumados es la predicción de las propiedades mediante modelos teóricos que relacionen estructura y propiedades.

Dados los resultados obtenidos en este capítulo, se ha evidenciado que el uso de algunas propiedades físicas de la plancha sólida no constituyen un buen punto de partida para la predicción de las propiedades físicas de la espuma. Esta afirmación, es

especialmente aplicable a los casos de poliolefinas muy lineales con un bajo contenido de ramificaciones, en las que las propiedades de la matriz polimérica en la espuma podrían resultar muy diferentes de las del material base usado para su fabricación.

BIBLIOGRAFÍA.

[1]. Almanza, O. A.; Masso-Moreu, Y.;. Mills, N.J.; Rodríguez-Pérez, M.A. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys 42*, 3741-3749 (2004).

[2]. Mills, N.J.; Zhu, H. *Journal of Mechanical and Physics Solids 47*, 669-675 (1999).

[3]. Kraynik, A.M.; Neilsen, M.K.; Reinelt, D.A. and Warren, W.E.; *Foam Micromechanics. In Structure and Rheology of Foams, emulsions and cellular solids* In: Sadoc, F. and Rivier, N. (eds), *Foams and Emulsions*, Kluwer Academic Pubishers, NATO ASI Series, The Netherlands (1999).

[4]. Almanza, O.A.; Rodríguez-Pérez, M.A.; de Saja, J.A. *Polymer 42*, 7117-7126 (2001).

[5]. Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. *J. Macromolecular Sci., Phys. B41*, 761-775 (2002).

[6]. Sims, G.L.A.; Khunniteekool, C. *Cell. Polym. 13*, 137-146 (1994).

[7]. Zipper, P.; Djoumaliisky, S. *Macromol. Symp. 181*, 421-428 (2002).

[8]. Reglero, J.A.; Pinto, J.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Dumond, M. *Macromolecular Materials and Enginnering,* in press 2011.

[9]. Gibson, L.J. and Ashby, M.F. "*Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford (1988).

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

[11]. Isasi, J.R., Mandelkern, L.; Galante, M.J.; Alamo, R.G. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys 37*, 323-334 (1999).

[12]. Russell, K.E.; Hunter, B.K.; Heyding, R.D. *European Polymer Journal 29*, 211-217 (1993).

[13]. Richardson, M.J.; Flory, P.J.; Jackson, J.B. *Polymer 4*, 221 (1963).

[14]. Xu, X.; Xu, J.; Feng, L.; Chen, W. *J. Applied Polymer Science 77*, 1709-1715 (2000).

[15]. Moly, K.A.; Radusch, H.J.; Androsh, R.; Bhagawan, S.S.; Thomas, S. *European Polymer Journal 41*, 1410-1419 (2005).

[16]. Strobl, C.R.; Hagedorn, W. *J.Polymer Science: Polymer Physics 16*, 1181-1193 (1978).

[17]. Fagnano, C.; Rossi, M.; Porter, R.S.; Ottani, S. *Polymer 42*, 5871-5883 (2001).

[18]. Huo, P.; Cebe, P. *Colloid Polym Sci. 270*, 840 (1992).

[19]. Sajkiewicz, P.; Hashimoto, T.; Saijo, K.; Gradys, A. *Polymer 46*, 513-521 (2005).

[20]. Ryan, A.J.; Bras, W.; Mant, G.R.; Derbyshire, G.E. *Polymer 35*, 4537-4544 (1994).

[21]. Earl, W.L.; Vanderhart, D.L. *Macromolecules 12*, 762 (1979).

[22]. Kitamura, R.; Horri, F.; Murayama, K. *Macromolecules 19*, 636 (1985).

[23]. Mandelkern, L. "*Physical Properties of Polymers"*. Chapter 4. American Chemical Society, Washington (1993).

[24]. Cherukupalli, S.S.; Ogale, A.A. *Polym. Engineer. and Science 442*, 1484-1490 (2004).

[25]. Paradkar, R.P.; Sakhalkar, S.S.; He, X.; Ellison, M.S. *J. Appl. Polym. Sci.88*, 545-549 (2003).

[26]. Lagarón, J.M.; López-Quintana, S; Rodríguez-Cabello, J.C.; Merino, J.C.; Pastor, J.M. *Polymer 41*, 2999-3010 (2000).

[27]. Lagarón, J.M.; Dixon, N.M.; Reed, W.; Pastor, J.M.; Kip, B.J. *Polymer 40*, 2569-2586 (1999).

[28]. Glotin, M.; Mandelkern, L. *Colloid and Polymer Science 260*, 182-192 (1982).

[29]. Rodríguez-Cabello, J.C.; Martín-Monge, J.; Lagarón, J.M.; Pastor, J.M. *Macromol. Chem. Phys. 199*, 2767-2776 (1998).

[30]. Baker, A.M.E.; Windle, A.H. *Polymer 42,* 651-665 (2001).

[31]. Chattopadhyay, S.; Chaki, T.K.; Bhowmick, A.K. *J. Appl. Polym. Sci. 81*, 1936-1950 (2001).

[32]. Almanza, O.A.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Chernev, B.; de Saja J.A.; Zipper P. *European Polymer Journal 41*, 599-609 (2005).

[33]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Duijsens, A.; de Saja, J.A. *J. Appl. Polym. Sci. 68*, 1237-1244 (1998).
[34]. Almanza, O.A.; Rodríguez-Pérez, M.A; de Saja; J.A. *Cellular Polymers 18 (6)*, 385-401 (1999).
[35]. Sims, G.L.A.; Khunniteekool, C. *Cell. Polym. 13*, 137-146 (1994).
[36]. Merino, J.C.; Pastor, J.M.; De Saja, J.A. *Polymer 26*, 383-388 (1985).
[37]. Bower, D.I.; Maddams, W.F. *The vibrational spectroscopy of polymers, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press* (1989).
[38]. Strommen, D.P. *J. Chem. Educ. 69*, 803–807 (1992).
[39]. Bentley, P.A.; Hendra, P.J. *Spectrochimica Acta Part A 51*, 2125-2131 (1995).
[40]. Citra, M.J.; Chase, D.B.; Ikeda, R.M.; Gardner, K.H. *Macromolecules 28*, 4007-4012 (1995).
[41]. Gururajan, G.; Ogale, A.A. *Journal of Raman spectroscopy 40*, 212-217 (2009).
[42]. Pigeon, M.; Prud´homme, R.E.; Pèzolet, M. *Macromolecules 24*, 5687-5694 (1991).
[43]. Snyder, R.G. *J. Chem. Phys 47*, 1316-1360 (1967).
[44]. Gall, M.J.; Hendra, P.J.; Peacock, C.J.; Cudby, M.E.A.; Willis, HA. *Spectrochim. Acta 28A*, 1485-1496 (1972).
[45]. Snyder, R.G; Hsu, S.L; Krimm, S. *Spectrochim. Acta 34A*, 395-406 (1978).
[46]. Kobayashi, M.; Tadokoro, H.; Porter, R.S. *J. Chemical Phys. 73 (8)*, 3635-3642 (1980).
[47]. Lafrance, C.P.; Chabot, P.; Pigeon, M.; Prudhomme, R.E.; Pezolet, M. *Polymer 34*, 5029-5037 (1993).
[48]. Mandelkern, L.; Alamo, R.G.; Kennedy, M.A. *Macromolecules 23*, 4721-4723 (1990).
[49]. Mutter, R.; Stille, W.; Ströbl, G. *J. Polym. Sci. Polym. Part B: Polym. Phys. 31*, 99-105 (1993).
[50]. Stribeck, N.; Alamo, R.G.; Mandelkern, L.; Zachmann, H.G. *Macromolecules 28,* 5029-5036 (1995).
[51]. Choi, C.; Bailey, L.; Rudi, A.; Pintar, M.M. *J. Polym. Sci. Polym. Part B: Polym. Phys 35*, 2551-2558 (1997).
[52]. Ezquerra, T.A.; García-Gutiérrez, M.C.; Nogales, A.; Gómez, M. *Applications of Sincrotón Light to Scattering and Diffraction in Material and Life Sciences. Lect. Notes Phys, 776.* Ed. Springer Berlin (2009).
[53]. Yanzhi, R.; Masahiko, S et al. *J. Phys. Chem. 103 (31),* 6475-6483 (1999).
[54]. López Quintana, S.; Schmidt, P.; Dybal, J.; Kratochvíl, J.; Pastor, J.M.; Merino, J.C. *Polymer 43*, 5187-5195 (2002).
[55]. Schmidt, P.; Baldrian, J.; Scudla, J.; Dybal, J.; Raab, M.; Eichhorn, K.J. *Polymer 42*, 5321-5326 (2001).
[56]. Nevalainen, K.; MacKerron, D.H.; Everall, N.J.; Kuusipalo, J. *Materials Chemistry & Physics 101*, 103-111 (2007).
[57]. Iconomopoulou, S.M.; Voyiatzis, G.A. *J. of Controlled Release 103*, 451-464 (2005).
[58]. Lu, S.; Russell, A.E.; Hendra, P.J. *Spectrochimica Acta Part A 55*, 3-8 (1999).
[59]. Snyder, R.G.; Cameron, D.G.; Casal, H.L.; Compton, D.A.C; Mantsch. *Biochimica et Biophysica A 684*, 111-116 (1982).
[60]. Snyder, R.G.; Schachtschneider, J.H. *Spectrochimica Acta 19*, 85-116 (1963).
[61]. Schachtschneider, J.H.; Snyder, R.G. *Spectrochimica Acta 19*, 117-168 (1963).
[62]. Takahashi, Y.; Puppulin, P.; Zhu, W; Pezzotti, G. *Acta Biomaterialia* 6, 3583–3594 (2010).

Capítulo 4

Obtención del Coeficiente de Extinción mediante Espectroscopía Infrarroja.

4.1. Introducción ***139***
4.1.1. Cálculo de la conductividad térmica en materiales espumados 140
4.1.2. Objetivos 141
4.2. Materiales ***142***
4.3. Medidas Experimentales ***144***
4.3.1. Medida de la transmitancia. Obtención del coeficiente de extinción. Aplicación de la Ley de Lambert-Beer 144
4.3.1.1. Medida de la transmitancia en láminas delgadas de espuma : Procedimiento 144
4.3.1.2. Obtención del coeficiente de radiación espectral. Radiación térmica 146
4.3.1.3. Propiedades radiativas. Ecuación de Rosseland. Obtención del coeficiente de extinción 148
4.3.2. Caracterización estructural y térmica: Técnicas experimentales básicas 149
4.3.2.1. Medida de la densidad 150
4.3.2.2. Caracterización de la estructura 150
4.3.2.3. Medida de la conductividad 150
4.4. Discusión ***153***
4.4.1. Modelo de Glicksman 153
4.4.2. Dependencias del coeficiente de extinción con los parámetros estructurales de una espuma 155
4.4.3. Contribución del coeficiente de extinción a la conductividad por radiación 160
4.4.4. Contribución del coeficiente de extinción a la conductividad total 162
4.5. Conclusiones ***165***
Bibliografía ***168***

En este capítulo se analizan las investigaciones relacionadas con la contribución de las propiedades radiativas, de diferentes tipos de espumas en base poliolefina, a la transferencia de calor en estos materiales. Un parámetro que da cuenta de esta transferencia es el coeficiente de extinción, obtenido a partir de la Ley de Beer y los espectros de absorción (FTIR) en muestras de diferentes espesores, con diferentes parámetros estructurales, densidad, color y características básicas.

Los resultados obtenidos se interpretarán en términos de la transferencia radiativa y permitirán realizar el cálculo experimental de todos lo términos de transferencia térmica. Por otra parte, se ha realizado un estudio comparativo con modelos existentes en el estudio de las espumas poliméricas (Modelo de Glicksman). De esta manera, podrán determinarse las dependencias de los parámetros estructurales con el término de radiación y la conductividad total para realizar el estudio completo de la transferencia de energía a través de una espuma.

4.1. INTRODUCCIÓN.

La espectroscopía infrarroja es una técnica fundamental para el estudio de la composición primaria de un material polimérico [1-2], proporcionando una huella dactilar y única del compuesto analizado. De un espectro infrarrojo se puede extraer principalmente información de la composición y morfología polimérica, y aspectos directamente relacionados con una de las aplicaciones más directa de nuestros materiales: el aislamiento térmico (ver Figura 2.1.6). En este capítulo, se partirá de la información suministrada por el análisis espectroscópico para obtener, mediante diferentes modelos teóricos, las características específicas asociadas al poder aislante de cada tipo de espuma analizada.

Las espumas poliméricas son actualmente los materiales aislantes más usados en aplicaciones de ingeniería, y ello es consecuencia de su bajo coste, su fácil producción y su cómoda manipulación. Entre ellas, están en primer lugar las espumas de poliuretano rígido (PU), que por sus propiedades son el material aislante más popular [2-5]; las espumas de poliestireno (PS), poliamidas (PA) [6], resinas fenólicas [7], y distintos tipos de poliolefinas, abarcan el resto del mercado de productos para aislamiento. En términos generales, todos estos materiales son buenos aislantes térmicos, eléctricos y acústicos, se pueden termoconformar, no absorben humedad, tienen buen envejecimiento y en algunos casos son materiales reciclables.

El objetivo del aislamiento térmico es reducir el calor transferido entre un medio y sus alrededores, de modo que la temperatura de un sistema pueda ser mantenida en torno a un valor constante. En estos términos, las espumas poliméricas de celda cerrada son los candidatos óptimos para ser utilizados como aislantes térmicos. Los

reducidos tamaños de celda disminuyen el mecanismo de convección, por la imposibilidad del gas para moverse. El término de radiación también se reduce por el efecto asociado a los mecanismos de absorción, dispersión y reflexión en las paredes celulares. La baja conductividad del gas encerrado en las celdas minimiza el término de conducción a través de la fase gaseosa y finalmente el término de conducción a través del sólido se ve también reducido por la baja fracción de fase sólida presente en estos materiales.

La conductividad térmica en espumas poliméricas de celda cerrada ha sido el tema central de numerosas investigaciones [8-11]. El problema de su cálculo riguroso está relacionado con la existencia de las dos fases que la constituyen, una de ellas continua y sólida, y la otra discontinua y gaseosa. La contribución de estas dos fases ha sido estimada, en diferentes modos, por diversos autores.

En este capítulo, se estudia el coeficiente de extinción de nuestras espumas poliméricas, parámetro esencial en la contribución radiativa a la conductividad. Un material con alto coeficiente de extinción tendría una baja conductividad radiativa y por tanto una menor conductividad total, es decir, una espuma con estas características tendría mejores propiedades aislantes.

4.1.1. Cálculo de la conductividad térmica en materiales espumados.

En el apartado 2.3.2.1 del Capítulo 2 se presentó una descripción de los mecanismos de transferencia térmica para materiales espumados, pudiendo expresarse como la suma de cuatro términos aditivos e independientes:

- La convección del gas presente en las celdas,
- La conducción térmica a través de la fase gaseosa,
- La conducción térmica a través de paredes y aristas de las celdas del polímero sólido,
- La radiación térmica.

En este punto, únicamente se reescriben las ecuaciones finales (4.1) aplicadas al cálculo de la conductividad de cada uno de los términos, así como la conductividad total, que serán utilizadas posteriormente a lo largo del capítulo:

$$\lambda_{Convección} \approx 0$$

$$\lambda_{gas} = V_g \lambda_g$$

$$\lambda_{sólido} = \lambda_{aristas} + \lambda_{paredes} = \frac{1}{3} V_s f_e \lambda_s + \frac{2}{3} V_s (1 - f_e) \lambda_s = \frac{1}{3} (2 - f_e) V_s \lambda_s \qquad (4.1)$$

$$\lambda_{Radiación} = \frac{16\sigma T^3}{3K} \qquad \text{(Ecuación de Rosseland)}$$

$$\lambda_{Total} = \lambda_{Convección} + \lambda_{Conducción} + \lambda_{Radiación} \cong \lambda_{Conducción(gas+sólido)} + \lambda_{Radiación}$$

4.1.2. Objetivos.

El objetivo de este estudio es analizar la relación entre el coeficiente de extinción (K) y los parámetros estructurales de la espuma, tales como: la densidad del material celular (ρ_f), la densidad del polímero sólido del que procede la espuma (ρ_s), el tamaño medio de celda (ϕ), el espesor de la pared celular (δ), la fracción de masa presente en las aristas (f_s), el color y el tipo de material base.

Las espumas estudiadas corresponden a diferentes tipos de polietileno (LDPE, HLPE) y a copolímeros de etileno y vinil acetato (VA y EV, dependiendo de la concentración del grupo vinil), procedentes de distintos procesos industriales de fabricación. Los valores obtenidos para el coeficiente de extinción, K, se usarán posteriormente para evaluar la capacidad predictiva del modelo de Rosseland.

4.2. MATERIALES.

Los materiales usados en esta investigación provienen de dos tecnologías industriales de producción: moldeo por compresión y disolución de nitrógeno gas (ver apartados correspondientes en 2.1.1.2).

La primera serie de espumas, nombradas en la tabla como PE, provienen de un proceso de moldeo por compresión. Son materiales con base polietileno de baja densidad, de celda cerrada y que contienen en su estructura restos del agente espumante utilizado en el proceso (azodicarbonamida, AZD). Están reticuladas mediante peróxido de dicumilo (DCP). Un completo resumen de sus propiedades, características y estructura puede analizarse en [12] y [13].

Tabla 4.2.1. Características químicas de las espumas estudiadas.

Proceso de producción	**Muestras**	**Color**	**Composición Química**
MOLDEO POR COMPRESIÓN	PE15	Blanco	Polietileno de Baja Densidad (100% LDPE)
	PE20	Blanco	
	PE30	Blanco	
DISOLUCIÓN DE NITRÓGENO GAS	LD15	Blanco	Polietileno de Baja Densidad (100% LDPE)
	LD24	Blanco	
	LD24 n	Negro	
	LD24 n LC	Negro	
	LD29	Blanco	
	LD33	Blanco	
	LD45 n FC	Negro	
	LD45 n LC	Negro	
	LD60 v	Verde	
	LD61 a	Amarillo	
	EV50 na	Naranja	Copolímero de Etileno y Acetato de Vinilo (EVA, 18% VA)
	VA25	Blanco	Copolímero de Etileno y Acetato de Vinilo (EVA, 9% VA)
	VA35	Blanco	
	VA65	Blanco	
	MP45 az	Azul	Polietileno Metalocénico
	HL34	Blanco	Mezcla de Polietileno de Alta y Baja Densidad (50% HDPE +50% LDPE)
	HL79	Blanco	

El resto de espumas son materiales poliolefínicos de celda cerrada y naturaleza isótropa sin restos de agente espumante y con el mismo agente de reticulación (DCP).

Se fabricaron según el proceso de disolución de gas nitrógeno. Un extenso resumen de sus propiedades y estructura se recoge en [14] y [15].

En la nomenclatura usada las dos primeras letras dan cuenta del polímero base utilizado en su elaboración, a continuación aparecen dos dígitos que especifican, en el caso de muestras procedentes de moldeo por compresión el grado de expansión nominal, y en el caso de disolución de nitrógeno gas, indican la densidad nominal. Las siguientes letras que acompañan a algunas de las muestran indican, en minúscula, el color original de la espuma (n=negro, v=verde, a=amarillo, na=naranja y az=azul), y en mayúscula características especiales del diseño para una aplicación dada [16], por ejemplo la fabricación de materiales con una misma densidad y diferentes tamaños de celdilla, así en la Tabla 4.2.1 se pueden ver muestras acompañadas de las siglas FC, cuyo significado es celda pequeña y LC celda grande.

4.3. MEDIDAS EXPERIMENTALES.

En este apartado se describirá, en primer lugar, el proceso que da lugar a la obtención del coeficiente de extinción mediante las medidas realizadas de espectroscopía infrarroja en modo transmisión. En segundo lugar, el conjunto de técnicas experimentales adicionales que han servido para caracterizar la estructura completa de la espuma.

4.3.1. Medida de la transmitancia. Obtención del coeficiente de extinción. Aplicación de la ley de Lambert - Beer

Los espectros fueron recogidos con un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) modelo Bruker Tensor 27 trabajando en modo transmisión. Teniendo en cuenta los resultados concernientes al ruido, intensidad de la señal y tiempo requerido para la adquisición de los espectros, se establecieron las siguientes condiciones óptimas de medida:

- Resolución espectral: 2 cm^{-1}
- Tiempo de medida: 8 scans (acumulaciones).
- Apertura de la fuente: 6 mm.
- Resolución de fase: 8.
- Corrección del ruido: 25 puntos.

De esta manera, se registró primeramente el *background* para eliminar la contribución del agua y el dióxido de carbono presentes en la atmósfera del laboratorio, y a continuación se registró el espectro de la muestra correspondiente.

Las medidas de transmisión se realizaron en el rango de números de onda comprendidos entre 4000 a 400 cm^{-1}. Los datos obtenidos de transmitancia (τ) y número de onda proporcionados por el software del equipo corresponden a un conjunto de tres mil setecientos treinta y tres valores equiespaciados en este rango.

4.3.1.1. Medida de la transmitancia en láminas delgadas de espuma. Procedimiento.

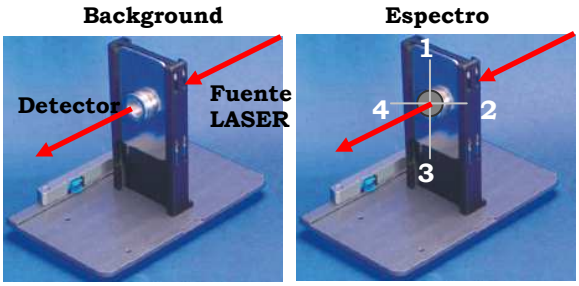
De cada una de las espumas bajo estudio (Tabla 4.2.1) se cortaron un mínimo de seis láminas y un máximo de diez, sumergiendo previamente las muestras en nitrógeno líquido, a fin de no deformar la estructura celular inicial durante el proceso de corte. Los espesores de las láminas circulares corresponden a espesores comprendidos entre 0.4 y 4 mm. La medida del espesor fue realizada con el dispositivo de medida del equipo

de análisis dinamo-mecánico DMA 7 de Perkin Elmer. Este contiene un sistema de platos paralelos de 12 mm de diámetro que permite medir el espesor de una muestra con precisión (± 3 μm). Las láminas se midieron en cuatro direcciones, girando la muestra 90º para obtener un valor promedio del espesor. Todas las láminas en las que la desviación de estas cuatro medidas superaba el 5% de error experimental fueron eliminadas del estudio.

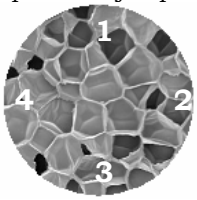
En las condiciones de medida anteriormente especificadas, se registró el background para a continuación medir la transmitancia de cada una de las láminas en cuatro direcciones preferentes. Dado que la medida del espesor obtenida del DMA corresponde al espesor máximo de la lámina circular, se tomó como espectro representativo aquel con menor transmitancia de entre las cuatro orientaciones. Este método fue seguido para todas las láminas circulares de las diferentes muestras estudiadas. Un resumen detallado del procedimiento seguido se puede ver en la Figura 4.3.1.

a. Corte de láminas circulares y medida del espesor, L (DMA 7).

b. Medida de background y espectro IR (1-3 en la vertical).



c. Registro del espectro en las direcciones restantes (2-4, 3-1 y 4-2), girando la muestra 90º después de cada espectro. Ejemplo: Espectro en dirección 1-3



d. Se selecciona el espectro de menor transmitancia como el representativo de la muestra analizada en las cuatro direcciones.

Figura 4.3.1. Metodología de preparación y medición de muestras mediante espectroscopía infrarroja en modo transmisión.

4.3.1.2. Obtención del coeficiente de extinción espectral. Radiación Térmica.

Hasta este punto, se ha obtenido un conjunto de valores de transmitancia asociado a los distintos números de onda para cada espesor L en cada lámina de espuma. Cuando la radiación incide sobre una espuma delgada se produce, al salir de ella, una disminución de la intensidad de radiación relacionada con el material bajo estudio y el espesor de la muestra atravesada. El descenso en la intensidad de la radiación estará directamente relacionado con el incremento del espesor. Este fenómeno se representa en la Figura 4.3.2.a y se explica por medio de la Ley de Lambert-Beer [5, 7, 17-20], ecuación que relaciona la transmitancia (τ) con el espesor de la lámina delgada (L) por medio del coeficiente de extinción ($K_{e,\lambda}$), característico de la naturaleza del material.

Si la muestra es aproximadamente homogénea, se puede asumir que el coeficiente de extinción, $K_{e,\lambda}$, es independiente del espesor *x*, que puede tomar valores de 0 a L. De este modo la ecuación puede aproximarse a una relación directa entre las intensidades incidente y transmitida de la forma:

$$\tau_{n,\lambda} = e^{\left(-\int_0^L K_{e,\lambda}\,dx\right)} \xrightarrow{\text{Lámina homogénea}} K_{e,\lambda} = \frac{-Ln\left(\tau_{n,\lambda}\right)}{L} \quad \text{donde} \quad \tau_{n,\lambda} = \frac{I_\lambda(x)}{I_{0,\lambda}} \qquad (4.2)$$

Por tanto, mediante un sencillo ajuste lineal (logaritmo neperiano de la transmitancia versus espesor de las muestras), representado en la Figura 4.3.2.b, se pueden obtener los valores del coeficiente de extinción espectral para cada número de onda, representados por el valor de la pendiente de la recta de ajuste.

El coeficiente de extinción espectral $K_{e,\lambda}$ toma un valor para cada número de onda, no manteniéndose constante a lo largo de todo el espectro. En la Figura 4.3.3 se observa una representación de los valores del coeficiente de extinción espectral en distintas muestras en función del número de onda. Para espumas con base polietileno producidas por medio del proceso de disolución de nitrógeno gas (LD33), $K_{e,\lambda}$ registrará siete aumentos de intensidad, correspondientes a los picos habituales de un material de polietileno de baja densidad, tal y como ha sido descrito en el Capítulo 2.

En el caso de copolímeros de etileno y vinil acetato fabricados por medio de disolución de nitrógeno gas (VA25), surgen cuatro picos adicionales debidos a la absorción de radiación en el rango del infrarrojo medio de los grupos vinil acetato que se adicionan a la cadena al formar el copolímero. En la Tabla 4.3.1 se ilustra el número de onda y el enlace asociado a cada una de las vibraciones adicionales. Los grupos vinil acetato se unen a la cadena principal de carbono en forma de ramificaciones, de este modo las señales infrarrojas a los grupos finales de cadena (-CH_3-) se ven incrementadas en intensidad.

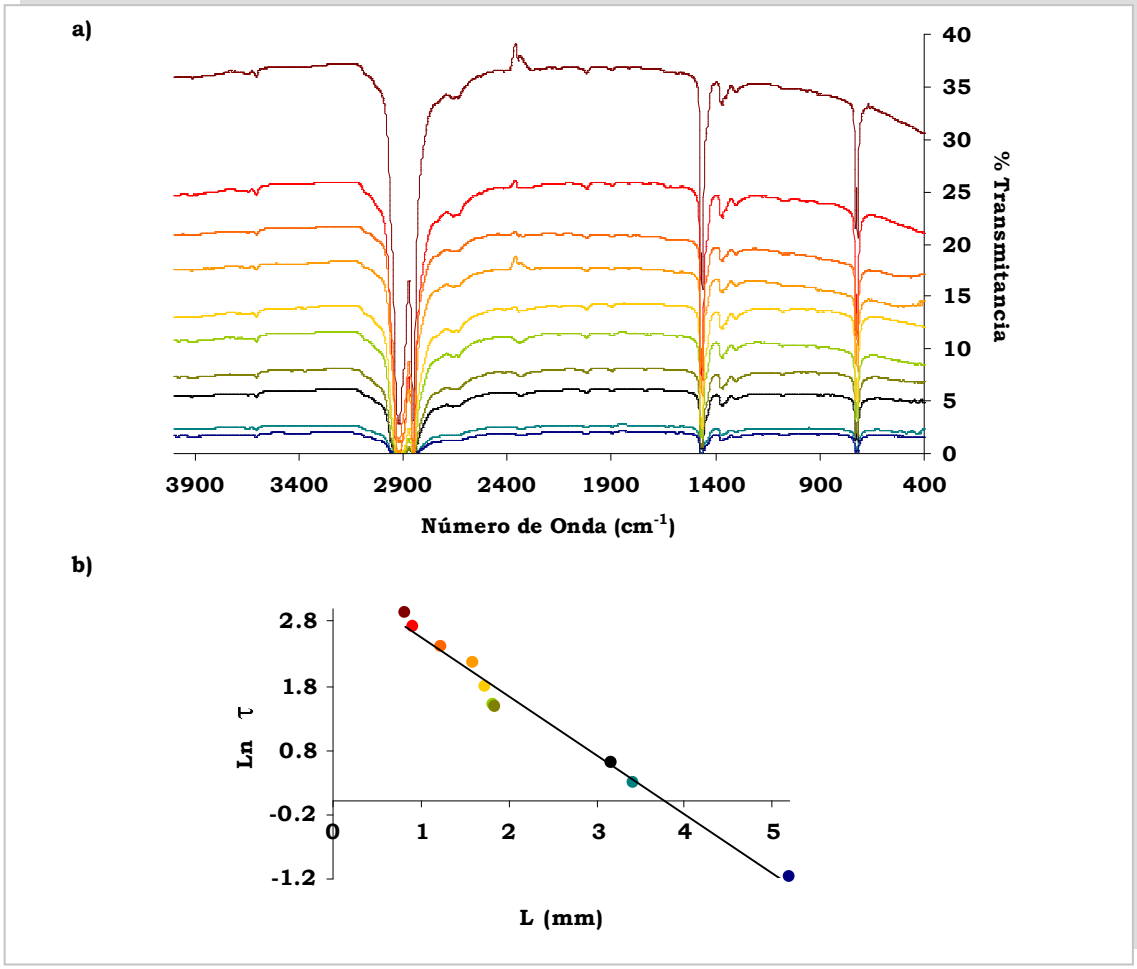
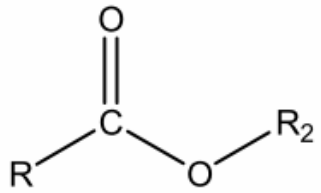


Figura 4.3.2. a) Transmitancia de la muestra HL34 para diez espesores entre 0.8 y 5.2 mm. b) Ajuste lineal de Ln τ versus L para un λ= 3400 cm^{-1} fijo.

Tabla 4.3.1. Vibraciones adicionales de los copolímeros de etileno vinil acetato



Número de Onda (cm^{-1})	Vibración asociada
1738	C=0
1370	-CH_3, grupos finales
1238	C-O
1020	C-O

Nota:
R_2 representa la unión del grupo vinil acetato a la cadena principal de carbono.
R representa el final del grupo vinil acetato formado por un CH_3.

El tercer material presentado en la Figura 4.3.3, denominado PE30, ha sido fabricado mediante moldeo por compresión. Por esta razón, presenta más picos de absorción infrarroja debido a los restos del agente espumante utilizados en su fabricación (azodicarbonamida). De este modo, en las regiones de números de onda

comprendidas entre 3400-3000 y 1800-1500 cm^{-1} aparecerán picos de intensidad media debidas a la presencia de enlaces N-H y C-N procedentes de los restos de las reacciones de descomposición que tienen lugar durante la formación de este tipo de materiales.

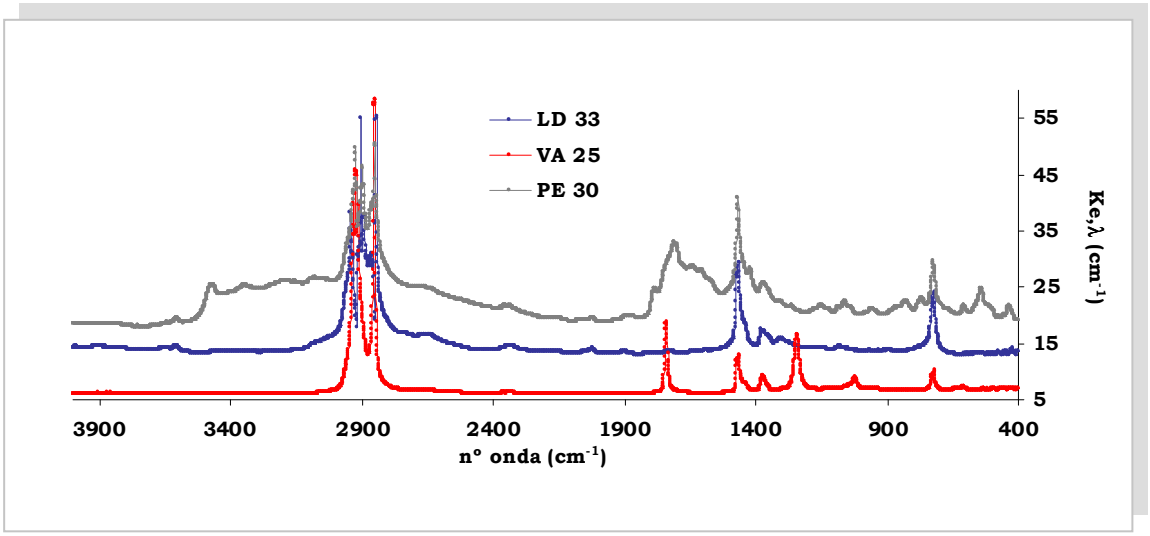


Figura 4.3.3. Valores del coeficiente de extinción espectral para diferentes materiales a lo largo de todo el espectro.

4.3.1.3. Propiedades radiativas. Ecuación de Rosseland. Obtención del coeficiente de extinción.

Tal y como se expuso en el apartado 2.3.2.1.D del Capítulo 2, el proceso de transferencia de la radiación puede modelizarse a través de la denominada *Aproximación de Difusión*, en la cual se establece que el flujo emisivo de la radiación es proporcional al poder emisivo. Resultado de esta aproximación, es la ecuación de Rosseland, relación (4.3), que expresa como el coeficiente de extinción medio de Rosseland, $K_{e,R}$, es inversamente proporcional al térmico de conductividad asociado a la radiación (λ_r).

$$\lambda_r = \frac{16\sigma T^3}{3K_{e,R}} \longrightarrow \frac{1}{K_{e,R}} = \int_0^{\infty} \frac{1}{K_{e,\lambda}} \frac{\partial e_{b,\lambda}}{\partial e_b} d\lambda \qquad (4.3)$$

El valor promedio del coeficiente de extinción se obtiene a través de la integral a todo el espectro [18-20]. Este parámetro es un valor promediado de $K_{e,\lambda}$ pesado por el flujo energético local. De esta manera, una vez obtenido $K_{e,\lambda}$ (ecuación (4.2)), basta con introducir los valores espectrales en la ecuación (4.3) para obtener $K_{e,R}$ (en adelante únicamente K). Este valor promediado es el que se utilizará en todas las correlaciones

con los parámetros estructurales de la espuma. Su valor y dispersión, así como el coeficiente de correlación promedio procedente del ajuste lineal de los datos para cada longitud de onda se recogen en la Tabla 4.3.1.

Tabla 4.3.1. Resultados experimentales del coeficiente de extinción medio de Rosseland.

Muestras	K (cm^{-1})	R^2
PE15	32.8 ± 4.7	0.96
PE20	27.8 ± 6.7	0.91
PE30	23.8 ± 3.9	0.96
LD15	19.8 ± 2.0	0.99
LD24	20.2 ± 3.6	0.96
LD24 n	15.9 ± 2.7	0.95
LD24 n LC	10.0 ± 1.0	0.99
LD29	17.0 ± 1.2	0.99
LD33	15.3 ± 1.9	0.98
LD45 n FC	22.8 ± 4.4	0.94
LD45 n LC	13.5 ± 1.9	0.97
LD60 v	13.2 ± 1.5	0.98
LD61 a	12.5 ± 1.3	0.94
EV50 na	11.1 ± 1.5	0.98
VA25	7.5 ± 1.3	0.96
VA35	15.8 ± 3.4	0.94
VA65	14.6 ± 4.1	0.93
MP45 az	12.4 ± 3.2	0.92
HL34	10.5 ± 0.7	0.97
HL79	11.6 ± 1.4	0.99
Plancha Sólida	140 ± 20	0.98

4.3.2. Caracterización estructural y térmica: Técnicas experimentales básicas.

Todas las muestras estudiadas, espumas y planchas poliméricas se caracterizaron térmica y estructuralmente de cara a obtener los valores de densidad, parámetros estructurales de las espumas y conductividad térmica. Los parámetros resultantes se relacionarán con el coeficiente de extinción obtenido mediante diferentes modelos. En los siguientes apartados se describen los métodos utilizados y los valores obtenidos.

4.3.2.1. Medida de la Densidad.

La densidad de la espuma y de la plancha sólida (ρ_f o ρ_s) se obtuvo tal y como se ha explicado en el apartado 3.3.1.1 utilizando el kit de densidad AT261 de Mettler. El error al 95% de confidencia de estas medidas, no supera el 5%. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 4.3.2.

La densidad obtenida de las espumas se encuentra en el rango de 16 a 74 Kg/m^3 para los materiales de diferentes composición química (LD o PE, EV, VA, HL) independientemente de su proceso de manufacturado, disolución de nitrógeno gas o moldeo por compresión. Para las planchas sólidas la densidad obtenida varía en el intervalo de 910 a 928 Kg/m^3.

4.3.2.2. Caracterización de la estructura.

El estudio de la estructura celular se ha realizado mediante micrografías SEM con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-820. El método de obtención del tamaño medio de celda (ϕ), espesor de la pared celular (δ) y fracción de masa en las aristas (f_e) se ha detallado en el apartado 3.3.1.2. De manera análoga, los parámetros microscópicos se evalúan en cinco micrografías para cada material con una desviación del 6, 10 y 10 % para tamaño de celda, espesor de arista y fracción de masa en las aristas, respectivamente.

Todos los parámetros estructurales de las espumas bajo estudio se recogen en la Tabla 4.3.2. El tamaño celular obtenido se encuentra en el intervalo de 160 a 255 μm para las espumas fabricadas mediante moldeo por compresión, mientras que las procedentes de nitrógeno gas presentan valores de 312 a 893 μm, para todas las composiciones químicas. El espesor de la arista presenta valores bajos en las muestras de moldeo por compresión (de 1.2 a 2.0 μm), mientras que para disolución de nitrógeno gas el rango estudiado varía entre 1.4 a 17.7 μm. Por último, la fracción de masa en las aristas representa de un 0.11 a 0.45 para todas las espumas estudiadas.

4.3.2.3. Medida de la Conductividad.

La medida de la conductividad se ha realizado con un equipo Rapid K Heat Flow Meter (Holometrix), cuyo funcionamiento está basado en la aplicación de la Ley de Fourier. Los datos tomados corresponden a una temperatura de 24ºC en muestras analizadas de geometría 300 x 300 x 10 mm. Una explicación amplia del proceso de medida y obtención de los resultados se puede encontrar en [14-15]. De acuerdo con los métodos ASTM C518 y ISO DIS 8301, las medidas realizadas fueron obtenidas en

condiciones de equilibrio térmico. Los valores obtenidos de conductividad, media de cinco experimentos, para todas las espumas analizadas se recogen en la Tabla 4.3.2. Su error experimental se establece en el 5%.

A la hora de evaluar los términos de conductividad totales desarrollados más adelante, también era necesario conocer la magnitud de la conductividad térmica de las planchas sólidas de las que procede la espuma, cuyos valores también aparecen en la Tabla 4.3.2.

Tabla 4.3.2. Caracterización estructural y térmica de las espumas y planchas sólidas analizadas.

Muestras	ϕ (μm)	δ (mm)	fe	ρ_f (kg/m³)	ρ_s (kg/m³)	λ (W/mK)
PE15	162	2.0	0.33	61.0		0.0420
PE20	214	1.5	0.33	36.9		0.0384
PE30	255	1.2	0.31	25.5		0.0375
LD15	313	1.4	0.22	16.7		0.0374
LD24	312	1.9	0.16	24.6		0.0372
LD24 n	315	1.6	0.45	23.6		0.0364
LD24 n LC	956	5.5	0.41	23.7		0.0413
LD29	528	4.2	0.24	30.8		0.0441
LD33	424	3.6	0.28	32.0		0.0407
LD45 n FC	353	3.2	0.40	42.6		0.0402
LD45 n LC	825	7.0	0.32	41.3		0.0430
LD60 v	773	10.3	0.24	58.5		0.0475
LD61 a	779	4.4	0.33	55.9		0.0481
EV50 na	406	4.3	0.42	45.3		0.0394
VA25	786	6.1	0.11	24.0		0.0424
VA35	470	6.1	0.14	34.2		0.0399
VA65	616	9.4	0.23	61.6		0.0459
MP45 az	460	6.1	0.11	42.0		0.0423
HL34	674	8.8	0.24	42.6		0.0486
HL79	893	17.7	0.43	74.0		0.0495
Plancha LDPE					910	0.4090
Plancha LDPE negra					910	0.4070
Plancha EVA (9%)					920	0.3220
Plancha EVA (18%)					928	0.3220
Plancha HDPE+LDPE (50%)					926	0.4390

El dispositivo con el que se midió la conductividad en espumas tiene como límite superior de uso 0.2 W/mK; por ello para caracterizar la conductividad de la plancha sólida se usó un equipo basado en la medida de la conductividad en condiciones no estacionarias, sensor Hot-Disk. Este sistema basado en un método TPS (Trasient Plane Source) permite detectar conductividades muy bajas, como es la de los materiales aislantes que nos ocupan [21]. El elemento TPS, que actúa como sensor de temperatura y como fuente de calor (sensor Hot-Disk), es un conductor compuesto de Níquel en forma de doble espiral envuelto por sendas capas de material aislante (Kapton). El

sensor se coloca entre dos láminas del material del que deseamos conocer la conductividad, aplicando una potencia eléctrica constante durante un periodo de tiempo determinado. El equipo recoge la variación de la resistencia del sensor en ese periodo de tiempo y a partir de este dato determina la variación de la temperatura. Finalmente, la conductividad térmica puede derivarse de la curva del incremento de temperatura con respecto al tiempo resolviendo la ecuación de conducción de calor [21].

Las medidas fueron realizadas con el mismo sensor (sensor 5501 de radio 6.403 mm). La potencia y el tiempo de medida se adecuaron en cada caso a la muestra medida. Todas las muestras fueron medidas cinco veces, dejando treinta minutos de espacio entre cada experimento. Los resultados experimentales con un 7% de error se resumen en la Tabla 4.3.2. Los valores obtenidos para las planchas sólidas de espuma se encuentran en el intervalo de 0.32 a 0.44 W/mK, un orden de magnitud por debajo de las medidas de conductividad para las espumas analizadas. Los valores de estas últimas se sitúan en el rango de 0.036 a 0.049 W/mK.

4.4. DISCUSIÓN.

Una vez determinado experimentalmente el coeficiente de extinción, en este apartado se discutirán varios aspectos relacionados con este parámetro. En primer lugar, se realizará una comparación de los valores obtenidos con los alcanzados a partir de la aplicación del modelo de Glicksman. En segundo lugar, se establecerán las dependencias del coeficiente de extinción con la densidad y con los parámetros estructurales que definen la estructura celular (tamaño de celda, espesor de pared y fracción de masa en las aristas).

Por último, la determinación del coeficiente de extinción puede introducirse en el término de conductividad debido a la radiación, de cara a obtener experimentalmente la contribución asociada a esta fase. Estos cálculos serán útiles para poder determinar la conductividad total, únicamente mediante la medida experimental de diferentes parámetros, y poder concluir así, si el conjunto de determinaciones anteriores suponen un buen modelo de predicción para la conductividad asociada a este tipo de materiales.

4.4.1. Modelo de Glicksman.

En el apartado 2.3.2.2 se introdujeron las bases del modelo desarrollado por Glicksman [22] para determinar experimentalmente el coeficiente de extinción en espumas de poliuretano de celda cerrada. La ecuación de Glicksman para la predicción del coeficiente de extinción se compone de dos términos aditivos, el primero de ellos asociado a las aristas celulares, y el segundo asociado a las paredes de las celdas. En la ecuación (4.4) se presenta la fórmula final aplicada al cálculo del coeficiente de extinción de Glicksman, K_G. El término asociado a las paredes proviene de la ecuación (2.10), pues como puede verse en la Tabla 4.3.2 el mayor espesor de pared es 17.9 μm para la espuma HL79 y no es necesaria la aplicación de la ecuación (2.11) asociada a paredes celulares mayores de 30 μm.

$$K_G = 4.10\frac{\sqrt{f_e\frac{\rho_f}{\rho_s}}}{\phi} + (1-f_e)\frac{\rho_f}{\rho_s}K_w \qquad (4.4)$$

donde 4.10 es una constante del modelo y f_e, ρ_f, ρ_s, ϕ son la fracción de masa en las aristas, la densidad de la espuma, la densidad del polímero y el tamaño medio de celda. Todos estos valores han sido definidos y determinados anteriormente. Los resultados han sido presentados en la Tabla 4.3.2.

Por último, K_w, representa el coeficiente de extinción del polímero base. K_w fue medido de manera análoga al caso de determinación del coeficiente de extinción en

espumas, partiendo de seis espesores diferentes de polietileno de baja densidad entre 0.1-0.3 mm. El valor experimental obtenido fue: K_w = 140 ± 20 cm^{-1}, dato que ha sido incluido en la Tabla 4.3.1. Este valor fue usado como primera aproximación para el coeficiente de extinción del plástico de las diferentes espumas.

Una vez determinado el valor de K_G, mediante la aplicación de la ecuación (4.4), es posible comparar los valores obtenidos con los determinados experimentalmente para el conjunto de espumas estudiadas (Tabla 4.3.1). Esta comparación se ilustra en la Figura 4.4.1.a. Las diferencias promedio entre modelo y experimento son del orden del 20%, encontrándose las mayores desviaciones en las espumas de reducido tamaño celular, como pueden ser PE15, PE30, LD15, LD24 y LD29.

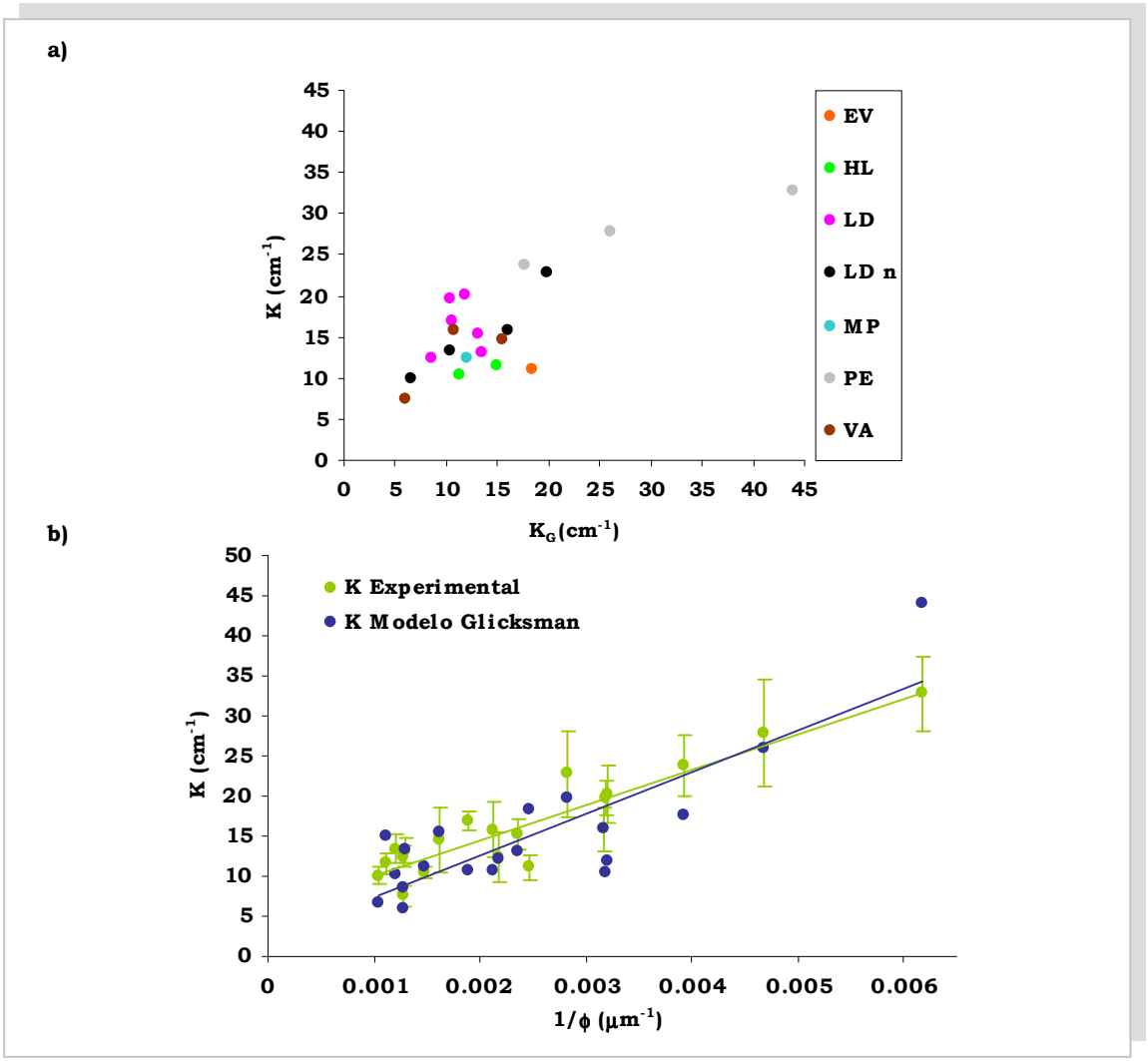


Figura 4.4.1. a) Correlación entre K y K_G para las espumas estudiadas agrupadas por familia. b) Coeficiente de extinción experimental y de Glicksman en función del inverso del tamaño celular.

En la Figura 4.4.1.b se comparan los resultados del coeficiente de extinción medido experimentalmente y mediante el modelo de Glicksman en función del inverso del tamaño celular. Puede observarse que existe una fuerte dependencia de este

parámetro, más acusada en el modelo que en los valores obtenidos del análisis experimental mediante espectroscopía infrarroja.

Por tanto, el modelo de Glicksman permite obtener valores aproximados del coeficiente de extinción y contiene parte de la información crítica sobre los efectos de la estructura en los valores de esta propiedad. En el siguiente apartado se profundizará más en estos aspectos comparando con el resto de parámetros estructurales de una espuma.

4.4.2. Dependencia del coeficiente de extinción con los parámetros estructurales de la espuma.

Desde el punto de vista teórico se puede establecer la dependencia esperada del coeficiente de extinción con los parámetros que definen la estructura celular de una espuma. De este modo, el coeficiente de extinción se vería incrementado con el aumento de la densidad de la espuma y del material base, el espesor de pared y la fracción de masa en las aristas de la espuma, puesto que en todos los casos la radiación atravesará medios más densos y gruesos.

Por el contrario, la extinción de la radiación disminuirá con el aumento del tamaño medio de celda, puesto que la radiación encuentra menos obstáculos en su propagación. En términos generales se pueden escribir las dependencias del coeficiente de extinción por medio de la siguiente relación:

$$K = K\left(\rho_f, \rho_s, \delta, \phi, f_s, K_w\right) \tag{4.5}$$

En la Figura 4.4.2 se puede ver un sencillo modelo geométrico que permite entender intuitivamente el paso de la radiación a través de una espuma y los parámetros que influyen en la atenuación de la radiación transmitida.

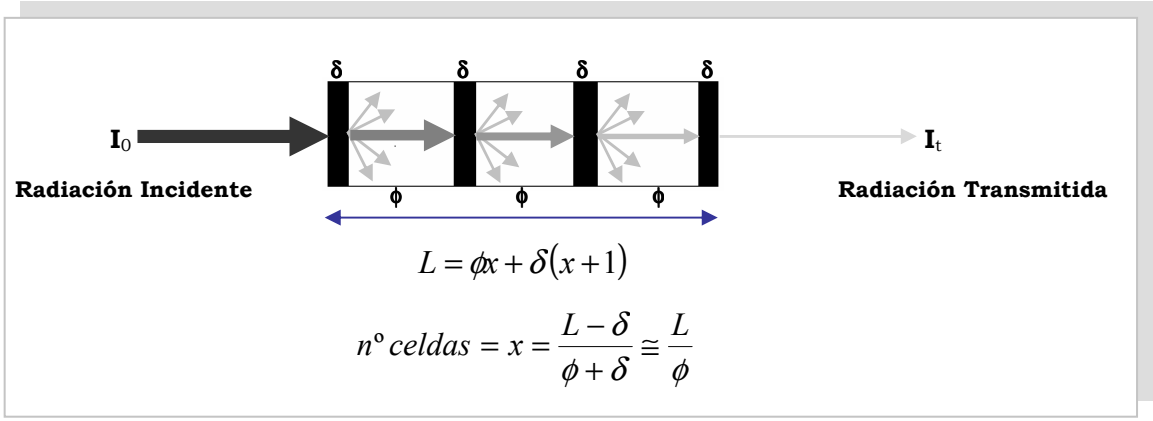


Figura 4.4.2 Representación del paso de la radiación a través de la geometría celular.

Se considera un espuma de espesor total *L*, que contiene un número *x* de celdas y *x+1* paredes celulares. Suponiendo una espuma isótropa, el número de celdas atravesadas se puede aproximar por el inverso del tamaño de poro pues en todos los casos se verifica que $\phi >> \delta$. Precisamente el inverso del tamaño de poro es el parámetro que se utilizará en las representaciones posteriores del coeficiente de extinción.

La mayoría de los parámetros celulares no son independientes [23], si no que se encuentran relacionados desde el mismo proceso de espumado por la ecuación:

$$C\delta = (1 - f_s)\phi \frac{\rho_f}{\rho_s} \tag{4.6}$$

Donde *C* es una constante vinculada a la geometría de los poros y que toma el valor de 3.460 y 3.350 para el caso de celdas formadas por dodecaedros pentagonales y tetracaidecaedros, respectivamente [14, 15]. La representación de la ecuación anterior para las espumas bajo estudio se puede ver en la Figura 4.4.3.a.

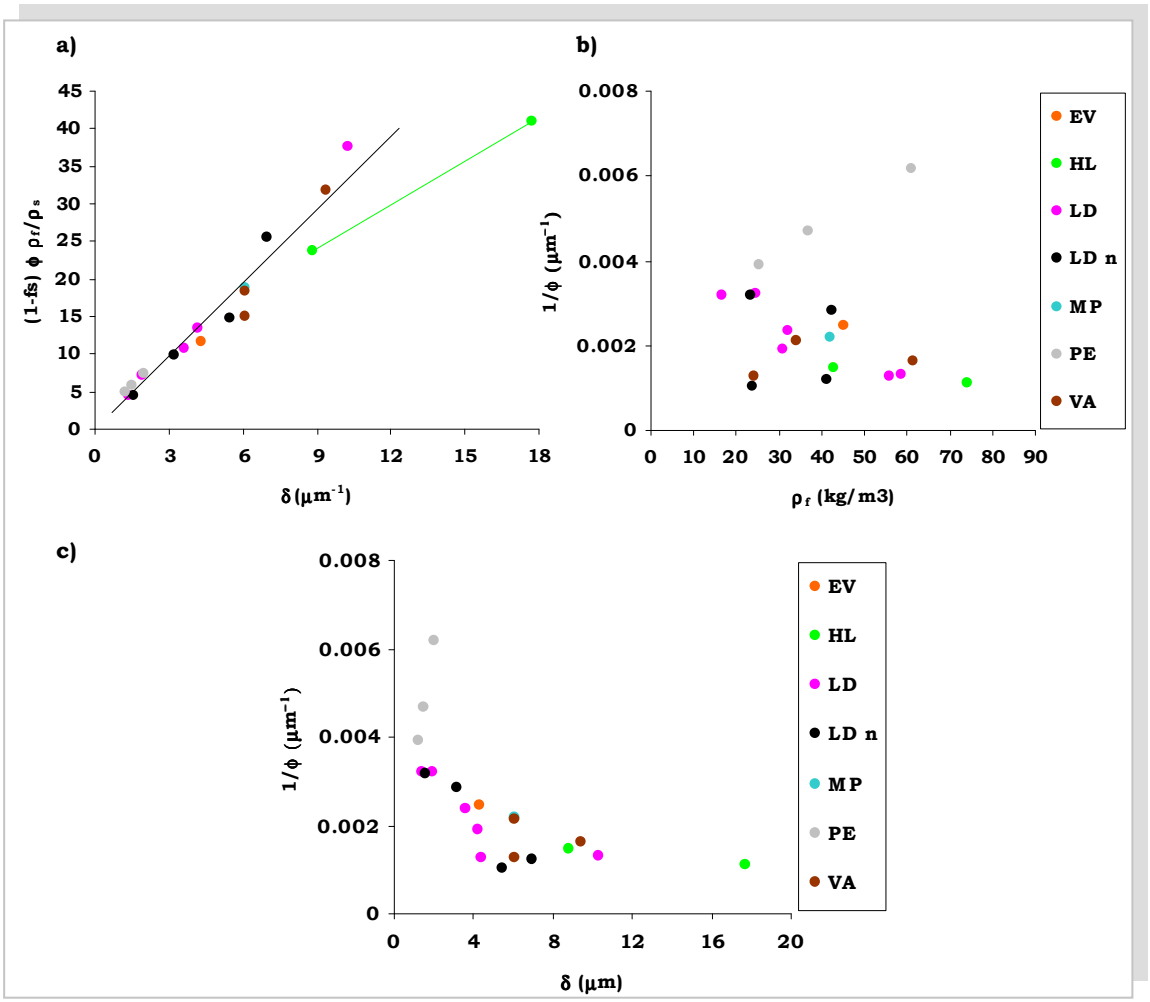


Figura 4.4.3. a) Representación gráfica de la ecuación (4.6). b) Dependencia del inverso del tamaño de celda con la densidad de la espuma y c) Con el espesor de pared celular.

En el ajuste experimental C= 3.380 para todas las muestras estudiadas, con la excepción de C= 2.200 para las espumas que tienen como material base HLPE, la razón de que la constante del ajuste difiera se encuentra en que las muestras basadas en una mezcla de polietileno de alta y baja densidad presentan una distribución de tamaños celulares bimodales [15]. En estas condiciones, el crecimiento y la formación regular de poros no se ve favorecida por la presencia de estas dos poblaciones. Dada la similitud del valor experimental de C para el resto de materiales y de los valores teóricos para dodecaedros y tetracaidecaedros se puede considerar que, como era de esperar, la forma de las celdas en estos materiales es similar a este tipo de estructuras poliédricas.

En la Figura 4.4.3.b se refleja la relación entre el inverso del tamaño de celda y la densidad de la espuma. Es interesante observar que esta relación difiere en función del proceso de fabricación. En el caso de moldeo por compresión a mayor tamaño de celda, la densidad de la espuma y el espesor de pared toman valores menores (ver Tabla 4.3.2), siendo esta dependencia lineal. Por el contrario, en las muestras elaboradas mediante el proceso de disolución de gas nitrógeno el tamaño de celda, en general, es mayor en las muestras de mayor densidad, no siguiendo el espesor de pared ni la fracción sólida ninguna tendencia definida (ver Tabla 4.3.2). Los puntos que peor se ajustan a estas tendencias son los correspondientes a algunas espumas de baja densidad, como son LD15 y VA25, y también a espumas con gran tamaño de celdilla, como son: LD60 Ver, LD61 Ama, VA65 y HL79. La causa de esta falta de tendencia en algunos de los materiales es que en este proceso existe la posibilidad de controlar el tamaño de celda y la densidad de manera independiente por medio de los parámetros de proceso, por tanto, los materiales bajo estudio han sido fabricados en diferentes condiciones. Para completar esta explicación se presenta en la Figura 4.4.3.c la relación entre el inverso del tamaño de celda y el espesor de las paredes celulares, donde de nuevo quedan patentes las diferencias entre los materiales provenientes de los diferentes procesos de fabricación.

Una vez analizadas las relaciones entre los parámetros estructurales, se pueden analizar las tendencias del coeficiente de extinción con el inverso del tamaño de celda, la densidad, el espesor de arista y la fracción de masa en las aristas. En la Figura 4.4.4 se recogen todas las representaciones.

La principal conclusión que se puede extraer de la Figura 4.4.4.a es que el coeficiente de extinción aumenta notablemente con la disminución del tamaño de las celdas. De la observación de esta figura se puede además concluir:

- En general, las muestras de color negro tienen un mayor coeficiente de extinción del que correspondería a su homóloga en color blanco con igual tamaño de celda. Lógicamente, el color negro extingue en todos los casos una mayor

proporción de radiación. Es decir, la presencia de partículas de negro de carbono en la formulación actúa como bloqueador de la radiación IR. Este efecto también se deja notar si se compara la muestra MP45 Azul con EV50 Naranja, verificándose una mayor extinción de la radiación en la muestra MP45, aún teniendo menor tamaño de celda. Como excepción se muestran las espumas en base LDPE de color negro denotadas por las siglas LC o FC, pues éstas han sido fabricadas en condiciones especiales y no siguen la misma tendencia.

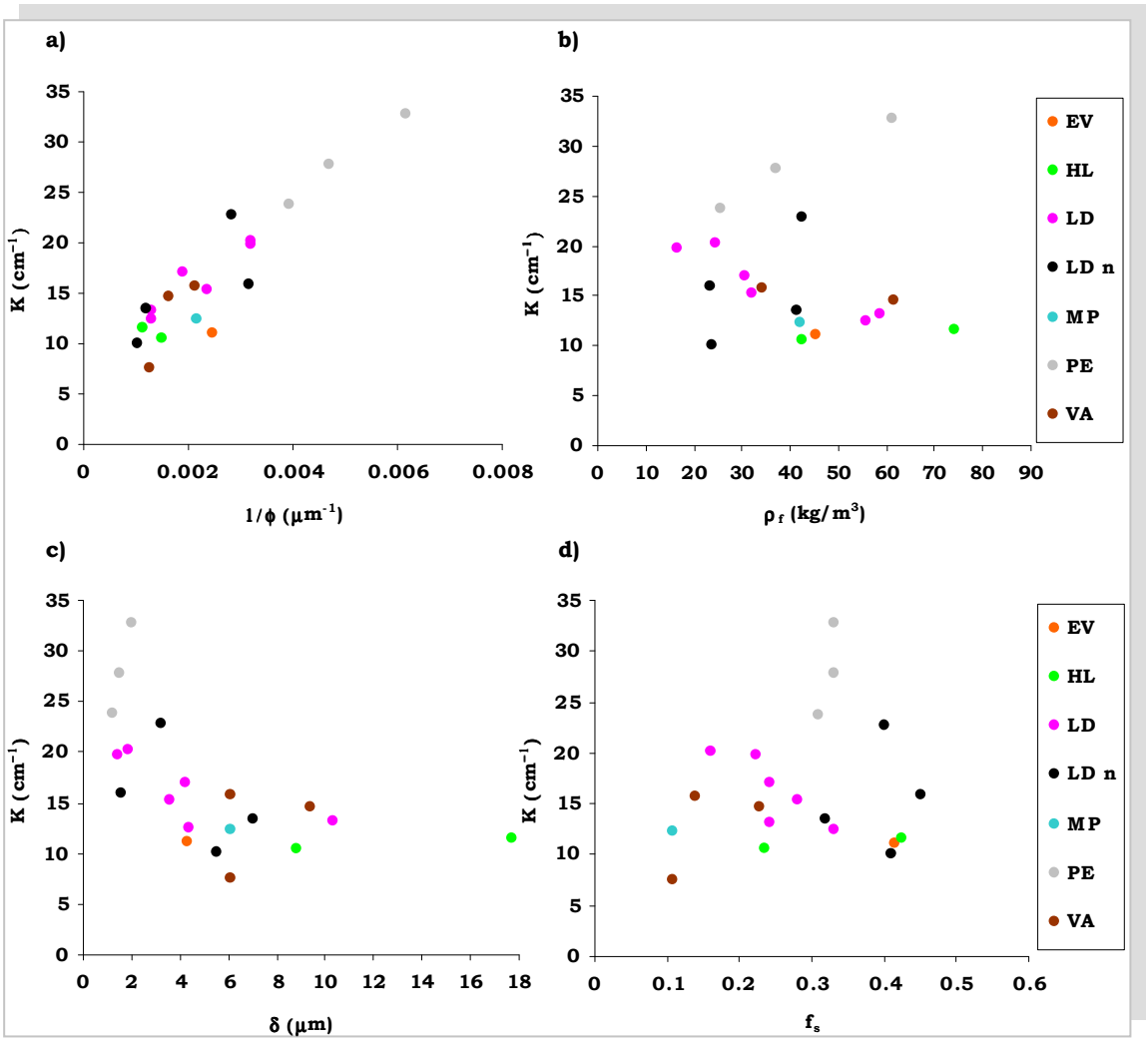


Figura 4.4.4. Relación del coeficiente de extinción con a) El tamaño de celda, b) La densidad de la espuma, c) El espesor de arista celular y d) La fracción de masa en las aristas.

- Las muestras fabricadas por moldeo por compresión tiene mayor coeficiente de extinción que el resto de muestras estudiadas. Como se apreciaba en la Figura 4.3.3 estos materiales poseen un menor tamaño de celda y un mayor número de picos espectrales, y por tanto, al promediarlo por medio de la ecuación (4.3) se obtiene un valor mayor del que se derivaría de un material con la misma línea de base espectral pero fabricado por medio de disolución de nitrógeno gas. Esto

significa que, en igualdad de condiciones, una espuma que contiene en su estructura restos de agente espumante posee mayor coeficiente de extinción que otra que carece de ellos, y ello es debido a la absorción de radiación ocasionada por los residuos, en este caso, de azodicarbonamida.

- Por tipos de material y proceso de elaboración se pueden establecer unas tendencias razonables del coeficiente de extinción, considerando que se estuvieran comparando muestras de igual densidad y tamaño de celda: PE, LD, VA y EV, HL, respectivamente de mayor a menor K. Es decir;

$$K_{PE} \geq K_{LD} \geq K_{VA} \approx K_{EV} \geq K_{HL} \tag{4.7}$$

En la Figura 4.4.4.b se representa el coeficiente de extinción con respecto a la densidad de la espuma; se puede observar que esta gráfica es análoga a la presentada en la Figura 4.4.3.b. El coeficiente de extinción aumenta a medida que lo hace la densidad para espumas fabricadas por moldeo por compresión y disminuye para las que siguen el proceso de disolución de nitrógeno gas. De nuevo puede deducirse que el parámetro estructural clave que influye en el valor del coeficiente de extinción es el tamaño de celda.

La Figura 4.4.4.c ilustra la dependencia del coeficiente de extinción con el espesor de la pared celular, existiendo una tendencia contraria la esperada para los materiales fabricados mediante disolución de nitrógeno gas. En este caso, el coeficiente de extinción disminuye, en general, a medida que aumenta el espesor de pared, siendo de nuevo este resultado coherente con la dependencia existente entre el tamaño de celda y el espesor de pared.

Por ultimo en la representación del coeficiente de extinción frente a la fracción de masa en las aristas, ilustrada en la Figura 4.4.4.d, puede apreciarse que no existe una tendencia definida, indicando que son otras características estructurales las que poseen mayor peso en esta propiedad.

Como se ha visto, el tamaño de celda es el parámetro fundamental del que depende el coeficiente de extinción, la única evidencia experimental de la influencia del resto de parámetros estructurales está en la espuma HL79. Por su tamaño de celdilla le correspondería un coeficiente de extinción ligeramente inferior; no ocurre así porque posee la mayor densidad, espesor de pared y fracción sólida de entre todas las muestras bajo estudio (ver Tabla 4.3.2). El efecto conjunto de estas tres variables parece ser la única causa para que el efecto del tamaño de celda se vea enmascarado. Además, se ha podido observar el efecto del color negro (presencia de negro de carbono) y del tipo de proceso de espumado.

4.4.3. Contribución del coeficiente de extinción a la conductividad por radiación.

Analizadas las dependencias del coeficiente de extinción con los parámetros estructurales de la espuma, es posible incluir este parámetro en el término de conductividad debido a la radiación derivado de la aplicación del modelo de Rosseland y obtenido a través de la ecuación (4.3). Por otro lado, es posible determinar de manera paralela el término de conductividad radiativa restando del valor de conductividad total determinado experimentalmente el valor de conductividad asociado al término de conducción que aúna la contribución de aristas y paredes celulares.

En la ecuación (4.8) se resumen las dos vías para la determinación de la conductividad radiativa, a través del modelo de Rosseland y por medio de valores experimentales.

$$\lambda_{Radiación} = \frac{16\sigma T^3}{3K}$$
$$\lambda_{RadExp} = \lambda_{TotalExp} - \lambda_{Conducción\,(gas+sólido)} = \lambda_{TotalExp} - \left(V_g \lambda_g + \frac{1}{3}(2 - f_e) V_s \lambda_s \right) \quad (4.8)$$

Por último, existe una tercera vía para el cálculo de $\lambda_{Radiación}$. *Williams* y *Aldao, e*n su estudio de la transferencia por radiación en espumas de poliestireno (PS) [24], desarrollaron un modelo para predecir la contribución de este término. En este estudio consideraban que la radiación viaja perpendicularmente a través de placas paralelas de la espuma, la expresión final para la determinación de la conductividad debida al término de radiación tiene la forma:

$$\lambda_{Radiación\ WyA} = \frac{4\sigma T^3 L}{1 + \frac{L}{\phi}\left(\frac{1}{T_N} - 1\right)} \quad (4.9)$$

Donde T_N es la fracción de energía neta enviada hacia delante por una membrana sólida de espesor ξ y L es el espesor de la muestra.

T_N puede desarrollarse en función de la fracción de energía enviada hacia atrás en cada una de las interfases sólido-gas (r) y de la fracción de energía transmitida (t) a través de una membrana sólida de espesor ξ, obtenida aplicando la Ley de Beer. En la ecuación (4.10) se presenta el método desarrollado por Williams y Aldao para el cálculo de T_N.

$$T_N = \frac{1-r}{1-rt}\left[\frac{(1-r)t}{1+rt} + \frac{1-t}{2}\right] \quad \text{con} \quad r = \left(\frac{w-1}{w+1}\right)^2 \qquad t = e^{-K_w \xi} \quad (4.10)$$

donde w es el índice de refracción del plástico; en este caso se toma $w=1.51$ como valor típico para el polietileno de baja densidad [14-15] y K_w es el coeficiente de extinción del plástico sólido (140 ± 20 cm^{-1} para LDPE).

De todo lo anterior, se pueden obtener tres representaciones del término de radiación. En la Figura 4.4.5 se ilustran las dependencias de estas tres vías de cálculo en función del inverso del tamaño de celda.

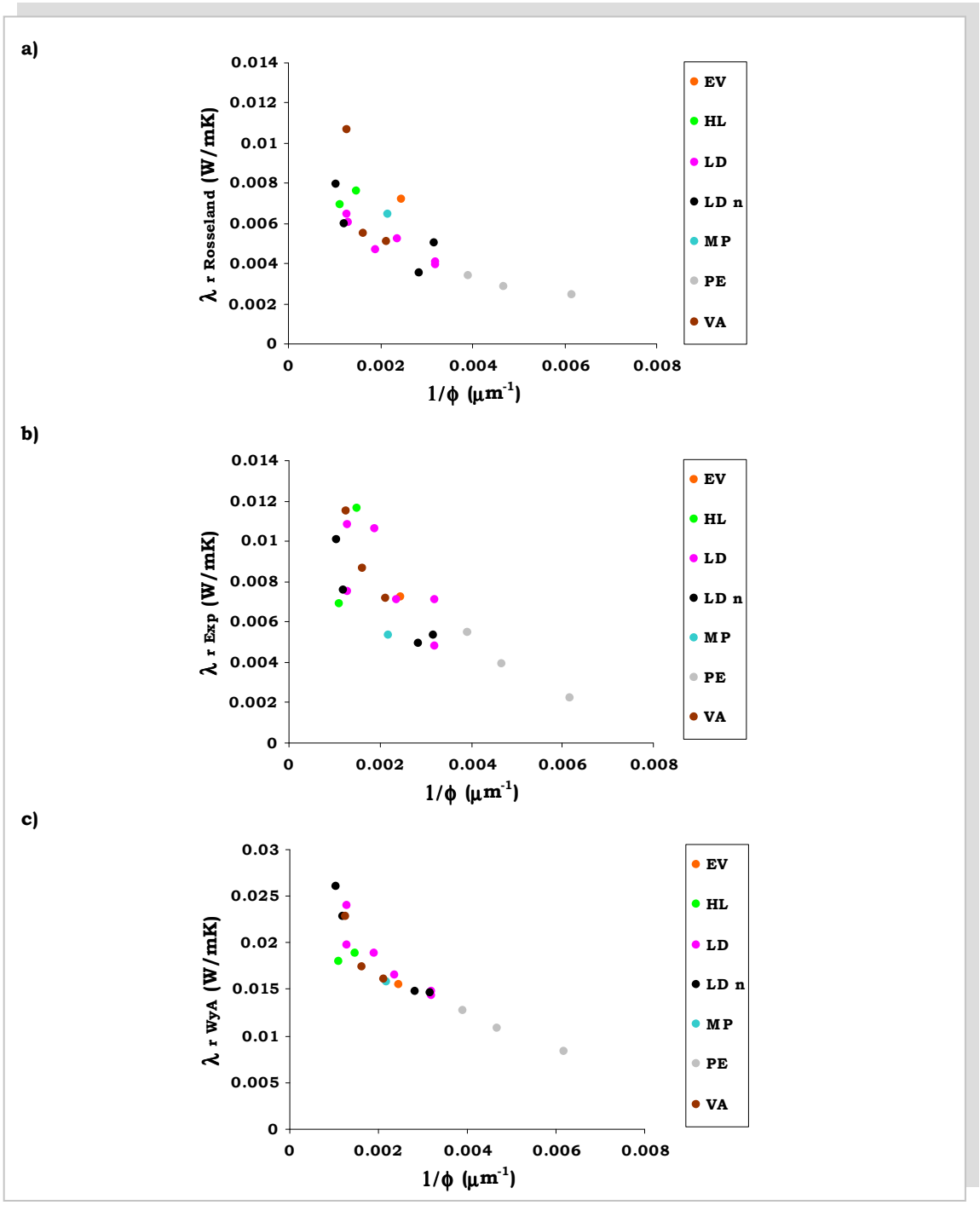


Figura 4.4.5. Contribución radiativa de la conductividad, obtenida mediante a) Modelo de Rosseland, b) Valores experimentales, o c) Modelo de Williams y Aldao, en función del inverso del tamaño de celda.

De la observación de las Figuras 4.4.5 se puede concluir que la dependencia del término de radiación siempre es creciente con el aumento del tamaño de celda. Los resultados obtenidos por las tres vías presentan diferencias de escala importantes, en concreto los valores derivados de la aplicación del modelo de Rosseland y de la determinación experimental presentan valores muy similares concentrados en la misma escala. Una comparación de ambos términos se ilustra en la Figura 4.4.6. Las espumas que presentan mayor dispersión son las muestras basadas en LDPE de color blanco. Por el contrario, los resultados de la aplicación del modelo de Williams y Aldao duplican los resultados presentados en las Figuras 4.4.5 a y b, pese a presentar una tendencia muy afinada con el tamaño de celda debido al método de cálculo.

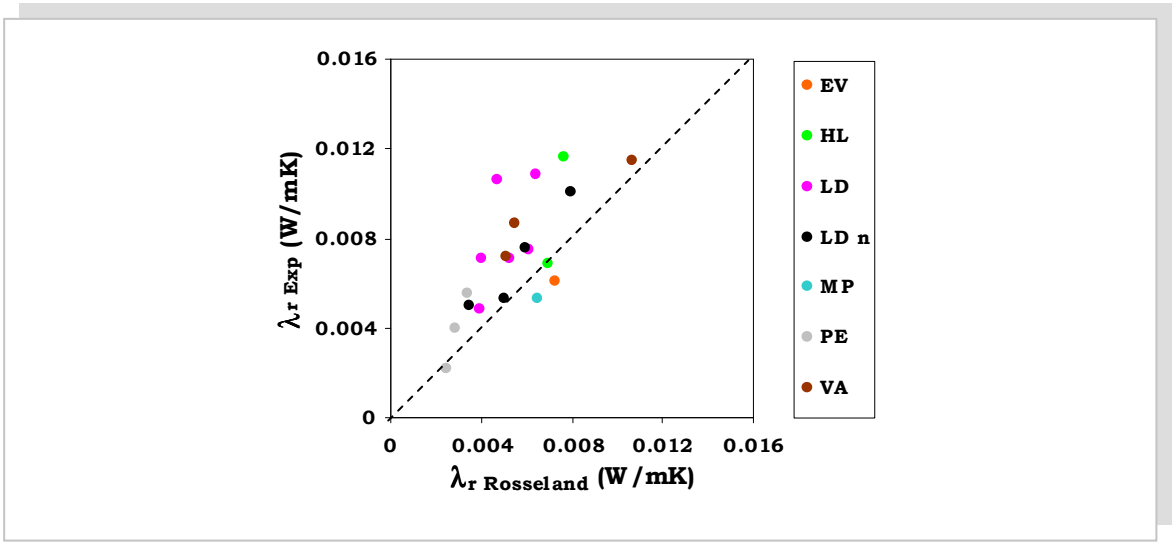


Figura 4.4.6. Comparación del término de radiación obtenido mediante valores experimentales en función del resultante del Modelo de Rosseland.

Por ultimo, es posible concluir que el método aplicado por Rosseland, en el que se han introducido los coeficientes de extinción determinados para todas las espumas estudiadas, presenta unos valores mucho más próximos a los valores resultantes de la medida experimental que el modelo presentado por el modelo de Williams y Aldao, cuyos resultados duplican en magnitud los valores experimentales.

Por esta razón, en el siguiente apartado se utilizarán los valores del modelo de Rosseland para comparar con la conductividad total medida experimentalmente.

4.4.4. Contribución del coeficiente de extinción a la conductividad total.

En el apartado 2.3.2.1 del Capítulo 2 se describían los diferentes términos aditivos que contribuían a la conductividad total de un material celular. De este modo, el término de conducción a través de paredes y aristas celulares, la conducción a través del gas incluido en la estructura celular y la radiación térmica forman el conjunto de

contribuciones que dan lugar a la conductividad final de un material espumado (la convección en este caso se desprecia por razones geométricas).

En las espumas consideradas en este estudio [14, 15], el término de conducción a través del gas da cuenta del 40 al 70% de la conductividad total. La radiación a través de las celdas recoge entre el 15-40% de la contribución total. La parte restante, 5-20%, proviene del término de conducción a través de las partes sólidas del material celular [14, 15, 22].

Asumiendo la validez de la ecuación del modelo de Rosseland, la conductividad total puede expresarse de la forma:

$$\lambda_t = \lambda_g V_g + \left(\frac{2}{3} - \frac{f_s}{3}\right)\lambda_s V_s + \frac{16 n^2 \sigma T^3}{3 K_{e,R}} \qquad (4.11)$$

La ecuación anterior puede usarse para predecir el valor de la conductividad total. En la Figura 4.4.7 se comparan los valores obtenidos de la ecuación (4.11) con la medida experimental de la conductividad en espumas recogida en la Tabla 4.3.2.

De este modo, se pretende dar validez tanto a los resultados obtenidos del coeficiente de extinción como la aproximación del modelo de Rosseland para la predicción del término radiativo de la conductividad en espumas con base polietileno.

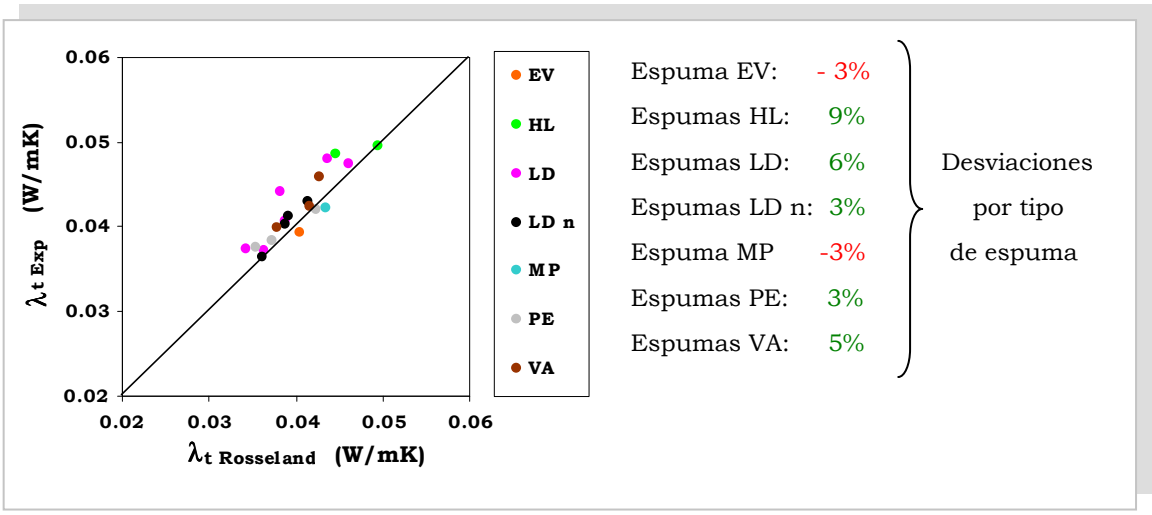


Figura 4.4.7. Comparación entre la conductividad total medida experimentalmente y la obtenida por medio de la ecuación de Rosseland.

En la Figura 4.4.7 se representan los valores individuales de desviación por tipo de material. El conjunto de resultados obtenidos por medio de la ecuación de Rosseland se aproxima en un ± 5% al valor de la conductividad medida de forma experimental. Este 5% coincide con la desviación de la técnica de medida. Puede concluirse que el cálculo de la conductividad total por medio de la ecuación de Rosseland, así como los valores obtenidos del coeficiente de extinción determinados mediante medidas de

transmisión con un espectrómetro de infrarrojo representan una muy buena aproximación a la conductividad real de estos materiales.

Esta conclusión se amplía a un elevado número de muestras con diferentes características químicas y morfológicas procedentes de varios procesos de fabricación.

4.5. CONCLUSIONES.

El objetivo de este capítulo era medir el coeficiente de extinción de espumas de poliolefinas haciendo uso de la técnica de espectroscopía infrarroja mediante ensayos en modo transmisión y establecer sus principales dependencias con los parámetros celulares. Esta propiedad no había sido determinada con anterioridad para espumas de baja densidad en base polietileno.

Con este propósito esta investigación ha podido identificar varios parámetros claves que modifican las propiedades de aislamiento térmico de los materiales celulares estudiados.

A su vez, las distintas medidas experimentales se han comparado con los modelos existentes en la bibliografía (modelo de Glicksman, aproximación de Rosseland y modelo de Williams y Aldao) para la predicción del coeficiente de extinción en materiales espumados de otras naturalezas (PU, PS, etc.), y la contribución del término de radiación y a la conductividad total.

A continuación se resumen las principales conclusiones obtenidas en cada fase de estudio:

MEDIDA DEL COEFICIENTE DE EXTINCIÓN:

- La medida de la transmitancia en láminas delgadas de espuma mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) se ha revelado como una técnica válida para determinar el coeficiente de extinción.
- El coeficiente de extinción es una magnitud espectral que refleja las diferentes absorciones de radiación, copiando la estructura del espectro del material original.
- Los valores obtenidos del coeficiente de extinción se han comparado con los extraídos del modelo de Glicksman para esta propiedad. La diferencia entre los valores experimentales y el modelo no supera el 20%.

DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE EXTINCIÓN CON LOS PARÁMETROS CELULARES:

- El tamaño medio de celda es el principal parámetro del que depende el coeficiente de extinción. Un menor tamaño celular incrementa dicho coeficiente.
- A su vez, al estar relacionados el tamaño de poro y la densidad de la espuma desde el mismo proceso de fabricación, se han encontrado las dependencias

derivadas de esta relación cuando se ha analizado el efecto de la densidad sobre el coeficiente de extinción del material.

- Se han encontrado dependencias con el color de la muestra analizada. En particular, la adición de negro de carbono incrementa el coeficiente de extinción de la espuma analizada.

- El proceso de fabricación de las espumas es fundamental en las medidas del coeficiente de extinción, puesto que el proceso determina el tamaño de celda y la presencia de aditivos que puedan absorber o dispersar la radiación IR. Análogamente también se ha presentado la influencia de la composición química, y en particular, se ha demostrado que:

$$K_{PE} \geq K_{LD} \geq K_{VA} \approx K_{EV} \geq K_{HL}$$

- No se han encontrado dependencias significativas con otros parámetros que definen la estructura celular: espesor de la pared celular y fracción de masa en las aristas.

CONDUCTIVIDAD DEBIDA AL TÉRMINO DE RADIACIÓN:

- Se ha mostrado que la conductividad obtenida del modelo de Rosseland es equivalente a la medida experimental restando las contribuciones de conducción de las fases sólida y gaseosa. Este hecho confirma la bondad predictiva del modelo de Rosseland, así como de introducir en sus ecuaciones el coeficiente de extinción determinado mediante espectroscopía infrarroja (FTIR).

- La conductividad debida al término de radiación aumenta notablemente conforme lo hace el tamaño de celda, dependencia inversa a la que presentaba el coeficiente de extinción.

- El modelo de Williams y Aldao para este tipo de materiales sobreestima los valores debidos a la transferencia por radiación.

PREDICCIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD TOTAL:

- La predicción de la conductividad por medio de la aproximación de Rosseland se diferencia de los valores obtenidos experimentales en un promedio del ± 5%. Esta desviación coincide con la debida a la técnica de medida.

- Se puede concluir que la medida del coeficiente de extinción y la ecuación de Rosseland constituyen una muy buena aproximación para obtener la

conductividad por radiación de espumas de baja densidad de diferentes tipos de poliolefinas.

BIBLIOGRAFÍA.

[1]. Imakoma, H.; Sang, H. *Heat Transfer Japanese Research 19 (7)*, 689-696 (1990).
[2]. Cunningham, A.; Sparrow, D.J. *Cellular Polymers 5*, 327-342 (1986).
[3]. Baillis, D.; Sacadura, J.F. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 67*, 327-363 (2000).
[4]. Tseng, C.J.; Yamaguchi, M.; Ohmori, T. *Cryogenics 37*, 305-312 (1997).
[5]. Wu, J.W.; Sung, W.F.; Chu, H.S. *International Journal of Heat and Mass Transfer 42*, 2211-2217 (1999).
[6]. Caps, R.; Heinemann, U. *International Journal of Heat and Mass Transfer 40 (2),* 269-280 (1997).
[7]. Tseng, C.J.; Kuo, K.T. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 72*, 349-359 (2002).
[8]. Kuhn, J.; Ebert, H.P. *International Journal of Heat and Mass Transfer 35 (7)*, 1795-1801 (1992).
[9]. Glicksman, L.R.; Torpey, M. *Proceeding of Polyurethane World Congress*, Aachen, Germany (1987).
[10]. Glicksman, L.R.; Marge, A.; Moreno, J.D. *Dev Radiat Heat Transfer* ASME; HTD-203:45 (1992)
[11]. Doermann, D.; Sacadura, J.F. *J. Heat Transfer, Trans. ASME 118*, 88-93 (1996).
[12]. Árcos y Rábago, L.O. "*Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de Poliolefinas Fabricadas en un Proceso de Moldeo por Compresión"*, Tesis Doctoral (2002).
[13]. Hidalgo, F. *"Diseño optimizado de los parámetros de proceso de la fabricación de espumas de poliolefina reticulada mediante moldeo por compresión".* Tesis Doctoral (2008).
[14]. Almanza, O.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 38, 993-1004 (2000).
[15]. Almanza, O.A. "*Caracterización y Modelización de las Propiedades Térmicas y Mecánicas en Espumas de Poliolefinas"*, Tesis Doctoral (2000).
[16]. González-Peña, J.I. "*Efecto de los Tratamientos Térmicos en Bloques de Espuma de Polietileno de Baja Densidad mediante Moldeo por Compresión"*, Tesis Doctoral (2006).
[17]. Siegel, R.; Howell, J.R. "*Thermal Radiation Heat Transfer"*; Taylor & Francis (1992).
[18]. Kreith, F.; Bohn, M.S. "*Principios de Transferencia de Calor*", Thomson, 6ª Ed (2002).
[19]. HOLMAN, J.P., "*Heat Tranfer*", McGraw-Hill, 9ª Ed (2002).
[20]. Jones, H.R.N., "*Radiation Heat Transfer*", Astra Azteca. Oxford Science Publication.
[21]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Reglero, J.A.; Lemus, D.; Wichmann, M. De Saja, J.A.; Fernández, A. Internacional Conference *"Advanced Metallic Materials"*, Slovakia (2003).
[22]. Glicksman, L.R., "*Heat transfer in foams*", HILYARD, N.C. et al. "Low density cellular plastics", Chapman & Hall (1994).
[23]. Hilyard, N.C. and Cunningham, A. "*Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Chapman and Hall (1994).
[24]. Williams, R.J.J; Aldao, G.M. *Polymer Engineering and Science 23*, 293-8 (1983).

Capítulo 5

Emisión de Volátiles en Espumas de Poliolefina.

5.1. Introducción a la Emisión de Volátiles en Polímeros 173
5.2. Emisión de Volátiles: Normativa, parámetros de estudio y objetivos de la investigación 177
5.2.1. Normativa en la industria del automóvil sobre la emisión de volátiles 177
5.2.2. Parámetros del estudio. Objetivos 179
5.3. Materiales 181
5.3.1. Elementos de la formulación, reacciones y productos de descomposición 181
5.3.2. Muestras y nomenclatura 185
5.4. Técnicas Experimentales para el Análisis de Volátiles 190
5.4.1. Cromatografía de Gases / Espectroscopía de Masas (GC/MS) 190
5.4.2. Test de Fogging 195
5.4.3. Otras técnicas complementarias 198
5.5. Emisión de Volátiles: Resultados y Discusión 200
5.5.1. Paso previo: Identificación de los volátiles característicos mediante diferentes técnicas 200
5.5.2. Parámetros relativos al material bajo estudio 211
5.5.3. Efecto de los parámetros del proceso de espumado 224
5.5.4. Efecto de los parámetros post-proceso 237
5.6. Aplicación real del estudio al cumplimiento de la normativa de automoción para espumas de poliolefina fabricadas por moldeo por compresión 256
5.6.1. Fase preliminar 256
5.6.2. Segunda Fase: Desarrollo del proyecto 257
5.6.3. Tercera fase: Muestra óptima de confirmación 258
5.7. Conclusiones 262
5.7.1. Conclusiones desde el punto de vista del estudio científico 262
5.7.2. Conclusiones desde el punto de vista de la aplicación real 264
Bibliografía 268

En el tercer y último bloque de investigación de esta memoria de tesis se muestra el estudio de la emisión de volátiles en espumas en base polietileno de baja densidad fabricadas mediante moldeo por compresión. El análisis de esta propiedad fue planteado en el marco de un proyecto de investigación con la empresa Microcel S.A. (Burgos, España). La colaboración de esta empresa ha sido fundamental en la fabricación de espumas, tanto de características estándar como específicas, para los distintos requerimientos de la investigación.

Los objetivos preliminares se han basado en el conocimiento e investigación de la emisión en materiales fabricados mediante moldeo por compresión, para posteriormente plantear desde el punto de vista industrial las opciones posibles que proporcionan una disminución de estos valores a través del control de los parámetros que gobiernan el proceso de emisión. El objetivo final de la investigación es determinar las condiciones de fabricación óptimas para que estas espumas verifiquen los requisitos establecidos por la restrictiva normativa vigente en el sector de automoción, mediante test basados en análisis de los depósitos de fogging o bien en el análisis de volátiles mediante cromatografía de gases / espectroscopía de masas u otras técnicas alternativas.

5.1. INTRODUCCIÓN A LA EMISIÓN DE VOLÁTILES EN POLÍMEROS.

Los materiales poliméricos están presentes en todos los ámbitos de la sociedad. Su desarrollo e innovación continua es la base para los avances conseguidos en multitud de sectores. Así, la industria alimentaria, la agricultura, las comunicaciones, el sector aeronáutico, la medicina, el transporte, el sector textil, etc., han superado importantes barreras en los últimos 60 años gracias al desarrollo continuo de estos materiales [1]. El crecimiento de esta industria en España, puede apreciarse en los datos de producción y consumo de la Figura 5.1.1.

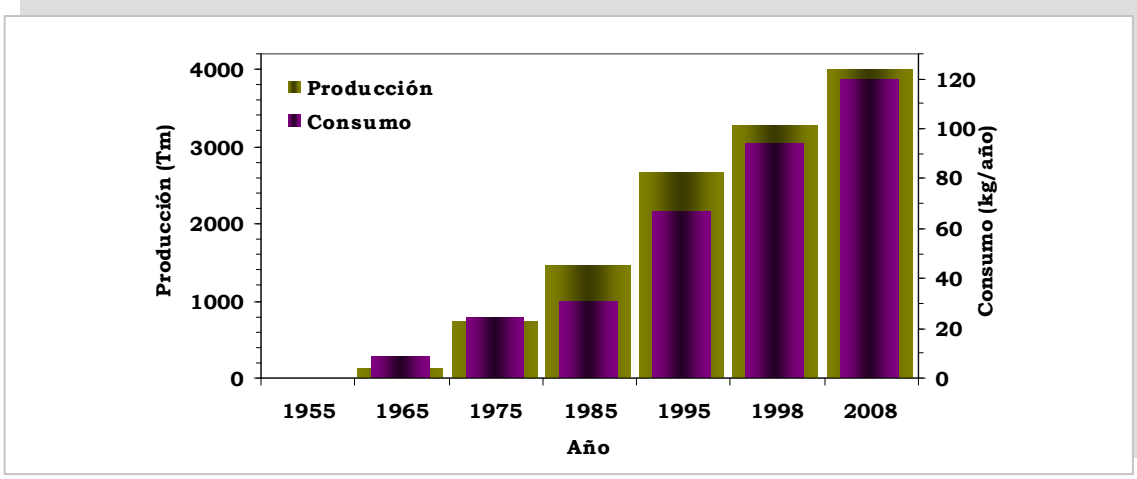


Figura 5.1.1. Producción anual y consumo en kilogramos por año y por habitante de materias plásticas en España (Fuente ANAIP).

A su vez, esta evolución dinamiza un gran abanico de sectores industriales subsidiarios relacionados directamente con la industria del plástico. De entre todos los sectores abastecidos por los fabricantes de plásticos, es la industria del embalaje la que engloba un 25% de la producción total. Aproximadamente el 10% de esta producción de materiales plásticos en Europa, se destina al abastecimiento de piezas para el sector de la automoción. Cada vez con más fuerza, plásticos de todo tipo contribuyen a la fabricación de un automóvil, tanto es así que a medio plazo dos terceras partes de un vehículo podrían estar fabricadas con estos materiales.

En la actualidad, de las 5000 piezas que contiene un coche fabricado en España, 1700 son de aproximadamente 21 tipos diferentes de plásticos, tales como PP, PU, PE, PVC, ABS, PS, PA y otros tipos de polímeros compuestos reforzados con distintas clases de cargas y fibras.

El dinamismo del mercado del automóvil exige una constante búsqueda y desarrollo de nuevos materiales. En esta línea, factores como la seguridad, el diseño y la reducción del peso son las cualidades que han hecho que los polímeros se implanten en este sector. Se afirma que los materiales poliméricos representan un tercio del peso del material al que sustituyen, además de tener un menor coste. En la mayoría de las ocasiones, a estas ventajas se añaden unas mejores propiedades y cualidades para el procesado. La disminución mínima del peso total del vehículo (15%), contribuye a la disminución efectiva del gasto en combustible (unos 1000 litros durante la vida útil del automóvil). Actualmente, se están desarrollando reducciones efectivas del peso que alcanzan hasta el 50%. Este ahorro energético repercute a su vez en la disminución de la contaminación atmosférica por emisiones de dióxido de carbono. En Europa, este ahorro supone 3.5 millones de toneladas de combustible. La protección medioambiental es exigida cada vez más a las empresas del sector por medio de normas y protocolos internacionales.

El uso de materiales plásticos en automoción, no sólo se reduce a componentes sólidos continuos, sino que los *polímeros espumados* son fundamentales en muchas de las aplicaciones actuales. Además de la disminución de peso que proporcionan, las espumas poseen buenas propiedades de absorción de energía en impacto y son buenos aislantes térmicos y acústicos. Estas son las bazas fundamentales de las espumas en su aplicación a este sector. En la Tabla 5.1.1 se recogen algunos ejemplos de diferentes componentes del automóvil fabricados, de manera total o compuesta, por materias plásticas sólidas o espumadas.

La exposición de cualquier componente plástico de un automóvil a luz solar prolongada, y por tanto, a altas temperaturas, puede ocasionar la emisión de volátiles desde estos materiales hacia los diferentes elementos del vehículo. Este problema

afecta, no sólo a las compañías productoras de vehículos, sino a toda la industria que surte de materias primas al sector del automóvil y cuyos productos deben pasar rigurosos controles de calidad. Dentro de este contexto, se desarrolla nuestra investigación. En concreto, en este capítulo se analizará la emisión de volátiles de un tipo de espumas de poliolefina reticulada producidas mediante moldeo por compresión por la empresa Microcel S.A., con el objetivo de validar su utilización en la fabricación de componentes interiores de un automóvil. Para ello, es necesario que estas espumas cumplan ciertas condiciones específicas. Así, el sector de automoción impone actualmente unos rangos de validez permitidos para la emisión de volátiles. Encontrar técnicas de ensayo que hagan posible, no sólo medir, sino caracterizar y conocer el origen de estas emisiones es el reto que se plantea al iniciar esta investigación. Toda esta investigación se desarrolló en el marco de un contrato con la empresa Microcel S.A. para analizar esta problemática.

Tabla 5.1.1. Aplicaciones de plásticos y espumas en automoción.

Componentes de polímeros sólidos	Componentes de espumas poliméricas
Cubiertas de motor	Guarnición de los asientos
Protección de electrónica	Reposacabezas
Piezas de refuerzo en parachoques	Techo
Circuitos de refrigeración y aceite	Juntas
Sujecciones	Aislantes acústicos
Conductos de Aire	Aislantes térmicos
Bombas de agua eléctricas	Paragolpes (absorción de impacto)
Tapacubos	Salpicadero
Maleteros	Paneles de puertas
Bandejas	Consolas
Salpicadero, volante y panel	Asas
Cinturones de seguridad	Maleteros
Neumáticos	Cintas adhesivas
Airbag	Aplicaciones de fijación de espejos
Depósito de combustible	Logotipos
Guardabarros	Fijación de faros y alerones
Tapicería	Protecciones, etc.
Lunetas, piezas del motor	
Colectores, bielas, etc.	

A lo largo del capítulo se analizarán la emisión de volátiles de estas espumas de poliolefina mediante varias técnicas de ensayo. En concreto, el estudio de estos materiales por medio de *cromatografía de gases / espectroscopía de masas* (GC/MS) es una aplicación novedosa de esta técnica en materiales celulares, no sólo por el método empleado, sino por el seguimiento de los resultados realizado en función de varios parámetros que proporcionarán las claves para entender el problema de las emisiones. En otro orden de ensayos, se aplicarán técnicas más "gruesas", *test de fogging* [1] *y test*

[1] ***Fogging o Empañamiento***: Se refiere a los depósitos formados por condensación en las ventanas y parabrisas de un vehículo, provenientes de la emisión de compuestos orgánicos volátiles de los materiales plásticos que constituyen el vano interior de un automóvil.

de olor, que pretenden simular el comportamiento real de estas espumas de poliolefina en el escenario del vehículo. Todas estas valoraciones son habituales dentro del control de calidad realizado en el sector de automoción, pero actualmente no existe ningún estudio científico sistemático referido y adaptado a materiales celulares.

En resumen, en este capítulo, se describirán aspectos claves de la *normativa* para ahondar después en los principales *parámetros de estudio* de estas muestras celulares, cuyo *proceso de fabricación* será cuidadosamente descrito, así como la *nomenclatura* usada para describir el análisis de *resultados* proveniente de las diferentes *técnicas*. Por último, se establecerán las *conclusiones* fundamentales obtenidas, desde dos puntos de vista claramente diferenciados: el análisis *científico* de los resultados y las conclusiones referidas a la *aplicación real* de estas espumas en el sector de automoción.

5.2. EMISIÓN DE VOLÁTILES: Normativa, Parámetros de Estudio y Objetivos de la Investigación.

En términos generales, la concentración de elementos volátiles se ve afectada por factores externos del entorno de uso (temperatura, humedad, tiempo, velocidad del aire, fuentes externas de contaminación, etc.) e internos del propio volátil (punto de ebullición, solubilidad, etc.).

Los contaminantes orgánicos han sido clasificados por la World Health Organisation (WHO) de acuerdo con su punto de ebullición [2], según la escala:

- VVOC (very volatile organic compounds): compuestos orgánicos altamente volátiles, su punto de ebullición se encuentra por debajo de 50ºC.
- VOC (volatile organic compounds): en esta categoría se encuentran la mayoría de los compuestos orgánicos analizados en esta investigación. Su punto de ebullición barre un amplio rango de temperaturas (50-260ºC).
- SVOC (semivolatile organic compounds): compuestos orgánicos de difícil volatilización. Su rango de ebullición se encuentra entre 260 y 400ºC.
- POM (particulate organic compounds): partículas orgánicas de altos puntos de ebullición (superior a 380ºC).

En la industria del automóvil, se ha identificado a los VOC como los principales responsables del *olor a nuevo* en los vehículos, y a los SVOC como el origen del depósito de fogging [2, 3]. Una técnica útil para determinar SVOC en materiales plásticos es justamente el análisis cromatográfico mediante análisis del espacio en cabeza (HS-GC/MS).

Una vez tenidas en cuenta estas cuestiones preliminares, en los siguientes apartados se recogen aspectos claves de la normativa actual en el estudio de los volátiles aplicado al sector del automóvil, y los parámetros de estudio y objetivos de esta investigación.

5.2.1. Normativa en la Industria del Automóvil sobre la Emisión de Volátiles.

Una vez que las materias plásticas, sólidas o espumas, fueron identificadas como el origen de la emisión de volátiles dentro del habitáculo del vehículo, cada productor de automóviles diseñó su propia normativa para cuantificarlos. El objetivo de estos controles era catalogar como aptos o no aptos los diferentes componentes poliméricos que integran el automóvil.

La normativa por la que cada productor se regía era de carácter interno y no siempre los ensayos eran comparables entre sí. Así, pueden encontrarse importantes desacuerdos entre los distintos fabricantes, tales como la elección de diferentes tamaños de probeta, tiempos o temperaturas de ensayo. Un resumen de las diferentes normativas internas utilizadas, según el tipo de experimento aplicado, puede verse en la Tabla 5.2.1.

Tabla 5.2.1. Resumen de normas de ensayo relacionadas con la emisión de volátiles (* Normas aplicadas en esta investigación).

Normas Generales*	***Emisión de Volátiles***	***Condensado por Fogging***	***Otras Normas***
VDA 278*	VDA 277	ES-X-83231	**Olor:**
PN 780	STD 1027,2749	D45 1727-c,-d	VDA 270
PBVWL 709	(STD 1027,2414)	STD 1027, 2749	PPV 8010
GS 97014-3	**PV 3341***	(STD 1027,2414)	**PV 3900***
VW 50180	PV 3942 (interiores)	PV 3920 (A)	D49 3001-b
	GS 97014-2	PV 3015 (B)	ES-X 83217
		GM 60326 (A y B),	**Formaldehído:**
		GMW 3235	VDA 275
		DIN 75 201 (A y **B**)*	VDA 276
		EN 14288	STD 1027, 2713
		ISO 17071:2006	PV 3925
			PA-C 325
			Simulación de Sol:
			DIN 75 220

PERTENENCIA A CADA ORGANISMO o EMPRESA:

VDA : Verband der Automobileindustrie
DIN : Deutsches Institut für Normung
EN : Normativa Europea
ISO : International Standards Organization
PV : Standard Volkswagen
PA-C o GS : Standard BMW
D o ES-X : Standard Renault
DBL o PBVWL : Standard Daimler-Chrysler
GME o GMW : Standard General Motors
VW : Standard Volkswagen-Audi
PPV o PN : Standard Porche
STD : Standard Volvo

** *Las Normas Generales engloban, dentro de un mismo organismo, los ensayos de emisión de volátiles, condensado por fogging y otros tipos de ensayo adicionales.*

La industria alemana del automóvil fue pionera en establecer unas condiciones estándar de uso para todos los materiales. Desde 1999, los productores alemanes de vehículos se rigen por el sistema de calidad auspiciado por la asociación de productores *Verband der Automovileindustrie.*

Actualmente más de 580 compañías de motores, camiones, estructuras, accesorios y vehículos están agrupadas en la *Verband der Automovileindustrie*, que es el organismo encargado de unificar la normativa de compañías de todo el mundo, dando lugar a las normas de ensayo denominadas VDA que utilizan la mayor parte de fabricantes de vehículos (Audi AG. BMW, Daimler Chrysler AG, Iveco Magirus AG, Adam Opel AG y un largo etcétera). Las VDA suplieron, en su momento, la ausencia de normativas oficiales, tales como las EN o ISO. Por ejemplo, el test de fogging usado en

este capítulo para medir los depósitos condensables de una material (DIN 75 201) fue el estándar alemán adoptado desde 1992, posteriormente el Comité Europeo de Estandarización (CEN) definió la norma que lo sustituiría en 2003 (EN 14288), que más adelante se definiría como ISO 17071 en el año 2006.

5.2.2. Parámetros del Estudio. Objetivos

Como se ha visto, en relación a la multitud de normativa existente, todos los materiales vinculados a la producción de un automóvil se ven sometidos a numerosas medidas sistemáticas y controles de calidad internos.

Sin embargo, no es fácil encontrar investigaciones publicadas, ni sobre espumas de poliolefina (en este caso, espuma de polietileno reticulada) ni sobre otros materiales, en las que se estudie la naturaleza de esta emisión de componentes orgánicos, así como su origen, su relación con el proceso de fabricación o manufacturado y los posibles parámetros que modificarían esta emisión. Este es el principal objetivo de esta investigación, realizar un estudio detallado de las emisiones en materiales espumados de polietileno por medio de diferentes técnicas, para esclarecer los siguientes puntos:

- Investigar el origen de las emisiones e identificar la procedencia de los volátiles resultantes en términos de los productos que forman parte del proceso de espumado de las poliolefinas.
- Estudiar el efecto que tienen algunos *parámetros del proceso* sobre la emisión de estos materiales.
- Conocer *otro tipo de parámetros o condiciones de uso* que pueden modificar la magnitud de la emisión, generalmente aplicados de manera posterior al procesado.
- Comparar los resultados de las espumas objeto de estudio con otras muestras procedentes de otro tipo de procesos de fabricación.
- Diseñar procedimientos experimentales que permitan reducir la emisión de volátiles en las espumas de polietileno bajo estudio. El objetivo es disminuir la emisión a niveles por debajo de los máximos permitidos por la normativa, de manera que estos materiales sean aptos para su utilización en el interior de los vehículos. Un resumen de la normativa requerida y los máximos admitidos se puede ver en la Figura 5.2.1.

Para analizar en detalle el conjunto de los objetivos, en la Figura 5.2.2 se puede ver un diagrama de cada uno de los parámetros que se tienen en cuenta en esta investigación.

NORMATIVA	TIPO DE TEST	DESCRIPCIÓN	MÁXIMOS PERMITIDOS
PV 3341	*Test GC/MS*	Componentes orgánicos volátiles	E_G< *50µg Carbono/g Muestra*
DIN 75 201-B	*Test de Fogging*	Medida de depósitos condensables	*G < 2 mg*
PV 3900	*Test de Olor*	Evaluación Olfativa	*N < 3.0*

Figura 5.2.1. Normativa requerida a la empresa Microcel S.A. para que sus materiales puedan usarse en automoción.

En primer lugar, se analizarán los volátiles emitidos por las muestras bajo estudio y su origen e identificación en condiciones estándar según diferentes técnicas experimentales. Posteriormente, se evaluarán los resultados de los ensayos según diferentes parámetros: relativos al proceso de espumado estándar y relativos a cambios internos en el proceso de espumado. En último lugar, se analizará el efecto de diferentes condiciones externas aplicadas con posterioridad al proceso de espumado.

METODOLOGÍA DE ANÁLISIS

- Paso PREVIO: Identificación de Volátiles mediante diferentes técnicas.
- Parámetros relativos al material bajo estudio, en condiciones estándar:
  - *Diferencia entre plancha y espuma*
  - *Diferencia a través del proceso de espumado: preforma – preespuma - espuma*
  - *Diferencia entre distintos procesos* de fabricación
  - *Efecto del corte del material espumado*
  - *Efecto del número de plancha*
  - *Efecto de la densidad*
- Efecto de los Parámetros de Proceso:
  - *Temperatura del espumado en fase II*
  - *Duración del proceso de espumado*
  - *Formulación: Contenido de agente espumante*
  - *Tipo de expansión: libre o estándar*
- Efecto de los Parámetros Post-Proceso:
  - *Tiempo desde Fabricación*
  - *Tratamientos Térmicos*
  - *Efecto del Termoconformado*
  - *Efecto de la Ventilación*

Figura 5.2.2. Metodología de análisis de resultados.

5.3. MATERIALES.

De las distintas tecnologías de fabricación de espumas existentes [4], los materiales estudiados en esta investigación son fundamentalmente espumas de polietileno reticulado fabricadas según un proceso de moldeo por compresión. En el apartado 2.1.1.2.B del Capítulo 2 se ha descrito este proceso de fabricación (Figura 2.1.5), así como otras tecnologías disponibles para espumar poliolefinas reticuladas (Tabla 2.1.1).

De cara a desentrañar las claves de la emisión de volátiles de este tipo de espuma en este apartado se estudiará en detalle las descomposiciones térmicas ocurridas durante el proceso de espumado. Esta descripción será útil para entender los productos de descomposición que originan estos agentes y que estarán presenten en la espuma final. Por último, se expondrá la nomenclatura utilizada para el análisis de resultados.

5.3.1. Elementos de la Formulación, Reacciones y Productos de Descomposición.

De la misma manera que cualquier método de fabricación, el proceso de moldeo por compresión dotará a las espumas obtenidas de unas cualidades específicas. Describir las principales características y propiedades de los elementos de la formulación utilizados en este proceso es fundamental para entender el problema de la emisión de volátiles. Cada aditivo añadido al polímero base tendrá diferente incidencia en las propiedades de la espuma final, dando lugar a distintos residuos después de sus reacciones de descomposición térmica.

5.3.1.1. Elementos de la Formulación.

En las muestras utilizadas en esta investigación se encuentran fundamentalmente tres materiales: el polímero base, el agente de entrecruzamiento o reticulado y el agente de espumado. Adicionalmente, existen ayudantes de proceso para mejorar la procesabilidad y otros aditivos que dan lugar, por ejemplo, al color negro de la espuma final.

A. Polímero Base:

El tipo de poliolefina utilizada como polímero base es el polietileno de baja densidad (LDPE). El producto se introduce granceado en el proceso de mezcla. De entre la amplia variedad de LDPE existentes en el mercado, la elección del grado concreto

utilizado repercute en muchos de los parámetros del proceso y en las propiedades finales [5]. En concreto, el polímero base elegido es LD2404 (Sabic Petrochemicals B.V.) con una densidad de 0.924 g/cm^3, punto de fusión 110.3ºC e índice de fluidez (MFI) del material 4.2 g/10´ determinado bajo la ISO 1133 a 190ºC y 2.16 kg. La presencia de ramificaciones por cada mil átomos de carbono se divide en 4 grupos etilo y hexilo, 2 grupo pentilo, 1 grupo etilo-hexilo y 8 grupos butilo.

Este material se adecua a las temperaturas de procesado y a las condiciones de reticulación del proceso. En general, tanto para el polímero base como para las propiedades del producto final es importante la elección de un material con la adecuada densidad e índice de fluidez.

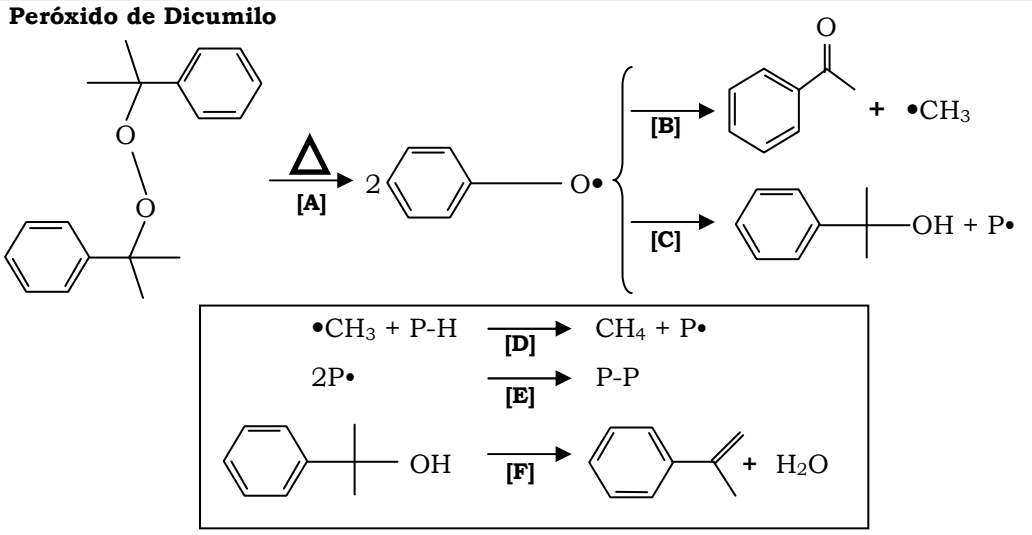
De la bien conocida estructura del polietileno, -(CH_2-CH_2)$_n$-, se puede extraer que los posibles restos o elementos volátiles que encontraremos por diferentes técnicas serán siempre cadenas de carbonos de carácter corto, con o sin pequeñas ramificaciones [6, 7].

B. Agente de Entrecruzamiento o Reticulado:

Los peróxidos orgánicos son los reticulantes más apropiados en este proceso, su mecanismo de acción se basa en la creación de radicales. En este caso, se ha elegido el peróxido de dicumilo (DCP). La temperatura de descomposición de este compuesto es 171ºC, con un tiempo de vida media de 1 min [4]. Esta temperatura debe ser ligeramente superior a la del polímero base elegido, en este caso el punto de fusión del LDPE es 110ºC, aproximadamente.

El mecanismo de reticulacion [4, 8] esquematizado en la Figura 5.3.1, explica los mecanismos de descomposición térmica detalladamente. El peróxido de dicumilo dará lugar a dos radicales, cada uno de los cuales retirará un átomo de hidrógeno de la cadena de polietileno dando lugar a un macrorradical. La estructura final ya no será lineal, sino una compleja red tridimensional entrecruzada.

Es un hecho conocido que la proporción relativa de los productos de descomposición del peróxido de dicumilo depende de la temperatura de procesado [5, 6]. En la Tabla 5.3.1 se enumeran los diferentes residuos del proceso. Con el aumento de la temperatura los restos de metano, acetofenona y α-metilestireno incrementan su proporción, por el contrario la cantidad de 2-fenilpropanol disminuye y los restos de agua se mantienen constantes con la temperatura.



*<u>Descomposición Térmica:</u> La molécula de peróxido de dicumilo se escinde en dos radicales cumiloxi [**A**], estos radicales crearán un radical metilo formando acetofenona [**B**] y por otro lado, formarán un macrorradical con un hidrógeno perteneciente a la cadena polimérica [**C**]. El radical metilo puede formar más macrorradicales [**D**], que al combinarse entre sí dan lugar al entrecruzamiento de la cadena polimérica [**E**]. Por otra parte, el producto resultante (fenilpropanol) se descompone en α-metilestireno y agua [**F**]. La reacción [**B**] es más probable en entornos neutros o alcalinos, por el contrario [**C**] en es más probable en medios ácidos.*

Figura 5.3.1. Reacciones térmicas del agente de reticulado.

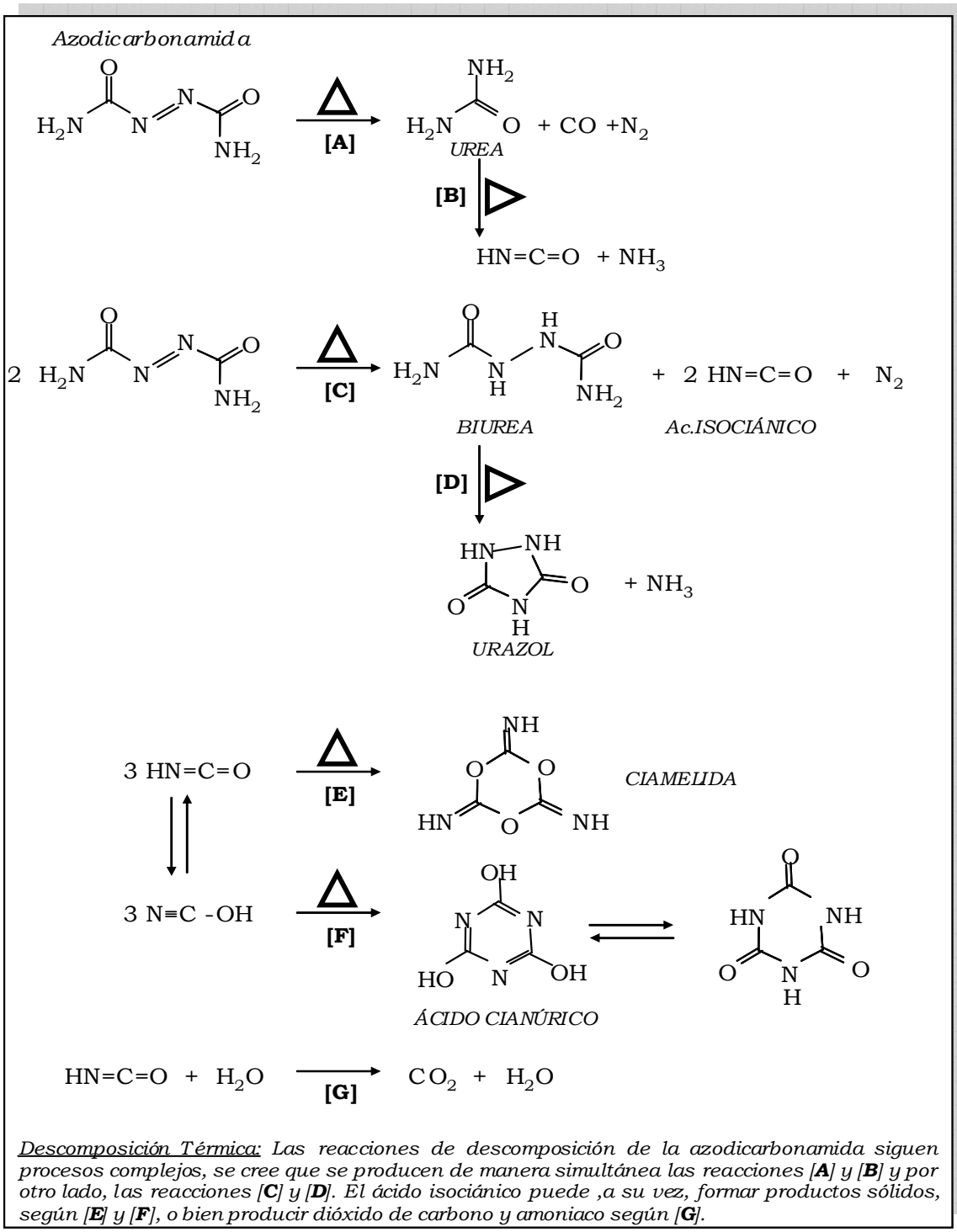
Tabla 5.3.1. Productos de descomposición del DCP a distintas temperaturas.

Productos de descomposición del Peróxido de Dicumilo	**Nº CAS** 80-43-3	**Composición (mol/mol)** 130 °C	160 °C	190 °C	220 °C
metano	74-82-8	0.63	0.91	1.14	1.24
acetofenona	98-86-2	0.63	0.91	1.14	1.24
2-fenilpropanol	617-94-7	1.33	1.06	0.85	0.71
α-metilestireno	98-83-9	0.01	0.01	0.02	0.05
agua	7732-18-5	0.01	0.01	0.01	0.01

C. Agente de Espumado:

El agente espumante químico utilizado es la azodicarbonamida (AZD), este compuesto produce nitrógeno y monóxido de carbono en elevadas proporciones, entre otros gases, dando lugar a la expansión del material. Su temperatura de descomposición es 254ºC con un tiempo de vida media de un minuto. Esta elevada temperatura se reduce con la adición de óxido de zinc, que además de adecuar la temperatura a la fusión del polímero, sincroniza las reacciones del agente de espumado y el de reticulación [9]. Su velocidad de reacción depende fuertemente del tamaño de

partícula, de modo que este es un parámetro a ajustar y modificar [5, 9]. En la Figura 5.3.2 puede verse el mecanismo actualmente aceptado de descomposición térmica de la azodicarbonamida [10-12].



*<u>Descomposición Térmica:</u> Las reacciones de descomposición de la azodicarbonamida siguen procesos complejos, se cree que se producen de manera simultánea las reacciones [**A**] y [**B**] y por otro lado, las reacciones [**C**] y [**D**]. El ácido isociánico puede ,a su vez, formar productos sólidos, según [**E**] y [**F**], o bien producir dióxido de carbono y amoniaco según [**G**].*

Figura 5.3.2. Reacciones térmicas del agente espumante.

Los productos de descomposición del agente de espumado pueden ser sólidos o gaseosos. Las proporciones de estos dependen de la temperatura, la velocidad de calentamiento y el medio en el que ocurre la reacción. En la Tabla 5.3.2 se presentan

los porcentajes de los productos sólidos y gaseosos resultantes de las reacciones de la azodicarbonamida, así como un listado de los mismos y sus dependencias con la temperatura.

Tabla 5.3.2. Productos de descomposición de la azodicarbonamida.

Gas		**Temperatura (ºC)** 190 ºC	215 ºC	265 ºC
Cantidad de Gas Liberado (ml/g)		*202*	*293*	*405*
Proporción (% en peso)	Sólidos	74.6	64.7	51.7
	Gases	25.4	35.3	48.3
Composición gaseosa (% en volumen)	N_2	71.9	56.4	45.8
	CO	26.3	33.0	38.5
	CO_2	1.4	0.9	2.1
	NH_3	0.4	9.7	13.6

Es importante observar que la variación en la temperatura de descomposición del agente espumante modifica la proporción de productos encontrados. Así, la disminución excesiva de la temperatura crea un porcentaje mayor de residuos sólidos. Por otra parte, a temperaturas elevadas aumenta la cantidad de gas liberado y además, la producción de nitrógeno gas disminuye a expensas del monóxido de carbono y el amoniaco.

En cuanto a los residuos sólidos descritos en la Figura 5.3.2, para una temperatura fija [8, 13], urazol y biurea presentan los mayores porcentajes, 36 y 24%, respectivamente. Le siguen el ácido cianúrico y la ciamelida (15 y 7%). Y en proporciones menos importantes los residuos de urea, ácido isociánico y formamida. Estas relaciones son dependientes del proceso de espumado y de la descomposición de la azodicarbonamida.

5.3.2. Muestras y Nomenclatura.

Las muestras utilizadas en esta investigación han sido fabricadas mediante moldeo por compresión por la empresa Microcel S.A. Los bloques así producidos tienen unas dimensiones originales aproximadas de 2 x 1 x 0.09 m^3.

Algunas etapas del proceso de fabricación y/o del transformado posterior difieren en las muestras analizadas; estos materiales fueron realizados en ocasiones *a la carta* de acuerdo con los esquemas de la investigación para estudiar diversos efectos en la emisión de volátiles de las espumas de poliolefina. Los diferentes cambios producidos en la fabricación dieron origen a la distinta nomenclatura.

Las características de las muestras se han modificado usando dos tipos de variables, las que se han variado durante el proceso de fabricación y las que se han aplicado tras el mismo (post-proceso). A continuación se explican ambos tipos de modificaciones:

5.3.2.1. Parámetros que se han variado en el Proceso de Espumado:

Como veremos más adelante, la elevada emisión de volátiles en espumas poliméricas fabricadas mediante moldeo por compresión está fuertemente ligada a la presencia de azodicarbonamida. Por esta razón, uno de los parámetros sobre los que se actuó en la etapa de mezclado es el contenido de agente espumante, reduciendo la proporción presente un 12% en el material estándar, de 22.5 a 20 partes por cada 100 partes de polímero base.

También es posible actuar sobre las condiciones del proceso, de modo que se varíen las propiedades del producto final. Así, como se ha visto en el apartado 2.1.1.2.B del Capítulo 2 de esta memoria, la segunda etapa de la expansión de la espuma se produce en un molde caliente. La temperatura de este molde se ha modificado desde su valor habitual, 164ºC, hasta valores superiores: 180, 190 y 200ºC, con el fin de analizar si este procedimiento contribuye a disminuir de manera significativa los volátiles encontrados.

El tiempo de permanencia del bloque de espuma en la segunda fase de expansión también puede ser variado. Este tiempo adicional dota a los agentes de espumado y reticulado de un mayor tiempo de reacción y descomposición, lo que podría actuar sobre la muestra final como un tratamiento térmico dentro del proceso de espumado. El tiempo del ciclo de enfriado final también incidiría de este modo si se realiza de forma lenta.

En resumen, los parámetros modificados durante el proceso de fabricación han sido:

- El contenido de agente espumante (de 22.5, nivel estándar, a 20 partes por cada 100 partes de polímero base).
- La temperatura de espumado durante la segunda expansión de 164ºC, nivel estándar, a 180, 190 y 200ºC en diferentes muestras con distintas rampas de proceso.
- El tiempo de permanencia en las prensas calientes en las que se produce la expansión en fase II. Para las diferentes temperaturas de expansión, el tiempo en fase II se ha variado de 35 minutos a 60 y 70 minutos.

5.3.2.2. Parámetros variados durante el Post-Procesado del material:

Existen otros parámetros posteriores al proceso de espumado que pueden influir de manera significativa en la emisión de volátiles. En la siguiente lista se enumeran por orden de aplicación, una vez finalizado el proceso de fabricación:

- Eliminación de la *piel* superior e inferior de los bloques de espuma. Este corte puede realizarse de manera estándar (primer paso de la Figura 5.3.3) rebanando 5 mm o es posible aumentar el grosor de este corte como veremos posteriormente.

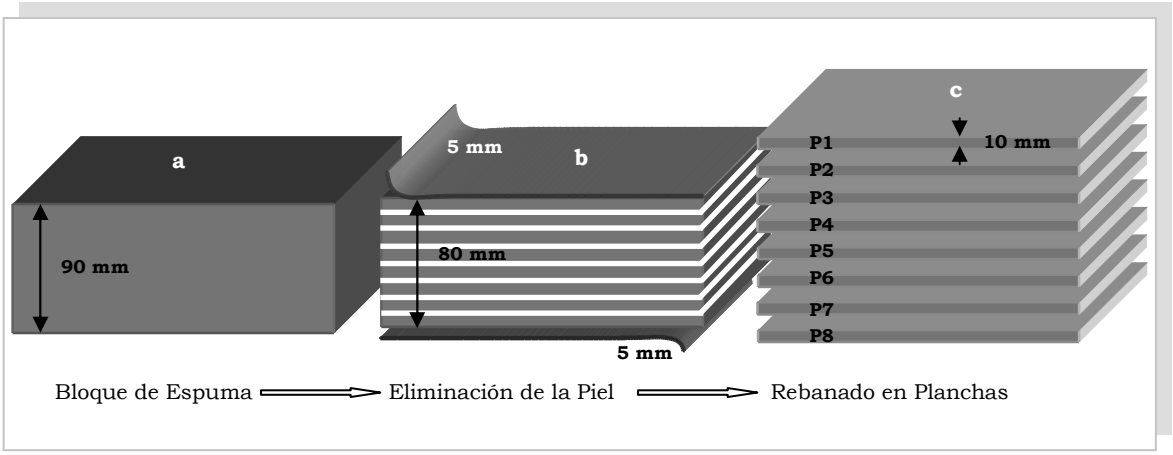


Figura 5.3.3. Transformado del bloque en rebanado.

- El bloque de espuma puede ser rebanado en un cierto número de planchas, generalmente en ocho planchas, P1 a P8 (segundo paso en la Figura 5.3.3) o permanecer sin transformar hasta el momento del análisis. Se dispondrá de muestras iguales almacenadas hasta análisis en estas dos configuraciones: Bloque o Rebanado.

- El efecto que una posible *ventilación* pueda ejercer sobre la emisión de volátiles puede ser magnificado desmenuzando la muestra antes de realizar el análisis de volátiles.

- El tiempo de almacenamiento hasta el análisis experimental de las espumas en cualquiera de las configuraciones anteriores (bloque o rebanado, por ejemplo) también es un parámetro de análisis. En general, este parámetro se mide en días transcurridos desde la finalización del proceso de fabricación. Se analizarán tiempos cortos hasta el momento del análisis de las espumas (menores a un mes) y tiempos prolongados (mayores de tres meses, aproximadamente).

- Antes del análisis es posible aplicar a las espumas diversos *tratamientos térmicos.* La condición de aplicación es que no modifiquen propiedades físicas fundamentales como son su densidad y las propiedades térmicas y mecánicas

de los materiales originales, pero si su contenido de volátiles. Así, se aplicarán diferentes ciclos térmicos, tanto en la configuración de bloque como en la de rebanado, con el objetivo de comparar estos resultados con los de los materiales originales. Diferentes temperaturas, elegidas entre 60 y 100ºC, aplicadas durante tiempos prolongados (entre horas y días) mostrarán la incidencia de estos tratamientos sobre la emisión de volátiles en muestras de espumas de poliolefina. Los tratamientos térmicos fueron realizados en un horno Nabertherm N120/85HA.

- La transformación más agresiva que puede sufrir al material es su paso a través de un *proceso de termoconformado* [2]. Muestras iguales con y sin la aplicación de este proceso serán sometidas al análisis de volátiles. En la Figura 5.3.4 se puede ver un dibujo de la pieza termoconformada del sector de automoción (retrovisor) analizada en esta investigación.

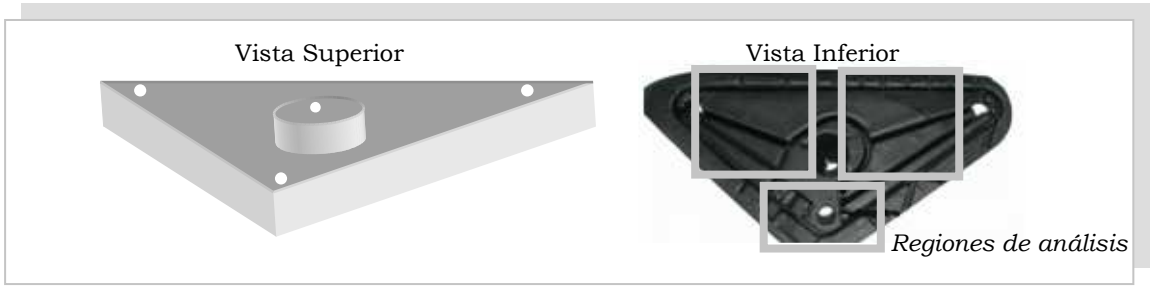


Figura 5.3.4. Pieza de poliolefina termoconformada. Componente interna del espejo retrovisor de un vehículo.

En la Figura 5.3.5 se resumen los parámetros analizados y se incluye la notación que se utilizará para el análisis de resultados.

	Nomenclatura
Polímero Base: Polietileno	Pe
Grado de Expansión: (Densidad de la Espuma: 22 kg/m^3)	40
Estado de la Espuma hasta análisis: Bloque o Rebanado	*B* *R*
Temperatura de espumado en Fase II: 164,180 - 200 ºC	**164** **180** **190** **200**
Situación de la Plancha en el Bloque:	P1 a P8
Días desde Fabricación: (ejemplo: transcurridos 20 días)	d20
Tratamiento Térmico: (ejemplo: horno a 80ºC durante 92H)	80ºC 92H

Figura 5.3.5. Nomenclatura de las espumas estudiadas.

[2] ***Termoconformado***: Aplicación de calor y presión a un material, en este caso espumado, para darle la forma tridimensional deseada en una aplicación concreta.

Las características específicas de las muestras serán señaladas en cada caso. Si no hay referencia explícita a otra descripción, el material corresponderá a una espuma Pe40 con densidad aproximada de 22 kg/m^3, de color negro, espumada en condiciones estándar en fase II , es decir a una temperatura de 164ºC y zona de análisis intermedia (planchas 4 y 5) sin ningún tratamiento térmico.

5.4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA EL ANÁLISIS DE VOLÁTILES.

La emisión de un volátil por parte de cualquier material es un proceso químico complejo. De entre la multitud de variables que están directamente ligadas con este proceso, necesariamente una de las más relevantes es la liberación desde el material al entorno exterior de compuestos orgánicos volátiles (COV´s). Por medio de diferentes técnicas de análisis, se puede estudiar qué compuestos son los responsables del aroma asociado a las espumas, identificar su procedencia, evaluar o cuantificar su proporción en la muestra y conseguir los parámetros claves que modifiquen y/o disminuyan la proporción de volátiles emitidos por los materiales bajo estudio.

La base fundamental de este estudio corresponde al análisis de muestras de espuma por medio de Cromatografía de Gases/ Espectroscopía de Masas (GC/MS). Este es un método novedoso para el estudio de la composición y emisión en materiales espumados, del que se pueden extraer importantes propiedades invisibles a otras técnicas de análisis.

Adicionalmente, se realizarán en las muestras otros tipos de test habituales en la aplicación de materias plásticas en el sector de la automoción (Test de Fogging, DIN 75 201-B, y Test de Olor, PV 3900), así como otros ensayos adicionales que ayudarán a la interpretación de resultados, fundamentalmente la espectroscopía infrarroja.

En los siguientes apartados se revisan aspectos fundamentales relativos a estas técnicas de ensayo.

5.4.1. Cromatografía de Gases / Espectroscopía de Masas (GC/MS).

5.4.1.1. Fundamentos de la Técnica GC/MS.

La cromatografía de gases (GC) es una técnica de separación de mezclas complejas de volátiles con una alta precisión. Habitualmente, su campo de aplicación se encuentra en el análisis de pureza de aguas, gasóleos, muestras alimentarias, etc., obteniéndose mediante su adecuada aplicación concentraciones inferiores a p.p.m. o p.p.b.

El fundamento teórico de la separación de mezclas complejas [14-17] responde a la diferente afinidad de los componentes volátiles de una mezcla introducida en una larga columna con un recubrimiento polimérico (fase estacionaria), mientras estos componentes son arrastrados por un flujo de gas portador (fase móvil). Así, compuestos con menor afinidad recorrerán la columna a mayor velocidad y formarán un pico en el cromatograma a un menor tiempo de retención (t_R), que compuestos con mayor afinidad, que presentarán una velocidad más lenta y por tanto un mayor tiempo de

retención. La columna cromatográfica se encuentra inmersa en un horno en el que se ha de programar la adecuada rampa de temperatura, generalmente entre dos isotermas, que favorezca la separación adecuada en cada caso.

La muestra, que se inyectará en la columna, es una porción del "espacio de cabeza" presente en un vial sellado, al que hemos sometido a unas determinadas condiciones de tiempo y temperatura, concentrando de esta manera los componentes volátiles de la muestra, en equilibrio con el aire presente en el vial. Esta técnica de concentración y extracción de volátiles se denomina *Espacio en Cabeza* Estático o Head-Space (HS).

Existen otros dispositivos experimentales [16, 17] para la concentración de volátiles como la microextracción en fase sólida –SPME-, espacio en cabeza dinámico -purga y trampa-, etc, pero el espacio en cabeza (HS) destaca por ser la técnica más versátil y sencilla en muestras con grandes cantidades de volátiles. Además es posible analizar compuestos de bajo peso molecular y si se dispone de sistema de automuestreador e inyección automática es el método que presenta mayor reproducibilidad.

A la vista de lo anterior, una vez que se han concentrado los volátiles de la muestra y que han sido extraídos con el accesorio de head-space, éstos se inyectan en la cabeza de la columna. Al final de ésta, estos compuestos aparecen separados en distintos tiempos de retención. El último paso es identificar la naturaleza química asociada a cada uno de los picos. Para ello como "sistema de detección" se dispuso de un Espectrómetro de Masas (MS). Este detector funciona en condiciones de alto vacío y se compone de una *fuente de ionización* en la que un haz de electrones procedente de un filamento incandescente ioniza la muestra (Impacto Electrónico-EI) generando un haz de iones que se dirige hacia el analizador. En el analizador, en este caso un *cuadrupolo*, es posible filtrar y distinguir los iones según su relación masa-carga (m/z) mediante un barrido (modo SCAN si se efectúa un barrido completo, o bien modo SIM, si sólo se monitoriza un ión en particular).

De esta manera, el sistema de detección hace posible identificar cada uno de los volátiles procedentes de la muestra. Un esquema intuitivo del funcionamiento de este sistema acoplado de cromatografía de gases / espectroscopía de masas se encuentra en la Figura 5.4.1 [18].

De manera usual, los ensayos de emisión de componentes orgánicos volátiles (VOC) realizados bajo la norma PV 3341 (ver Tablas 5.2.1 y 5.2.2) se realizan usando un sistema HS-GC en el cual el detector no es un espectrómetro de masas (MS) sino un detector por ionización de llama (FID). Esta configuración de ensayo presenta algunas limitaciones, pues no aporta un resultado clave como es la identificación química de los

volátiles. Utilizando un FID se obtendría tan sólo un resultado numérico que cuantificaría la emisión total, realizando un calibrado previo, mediante la integración del área del cromatograma.

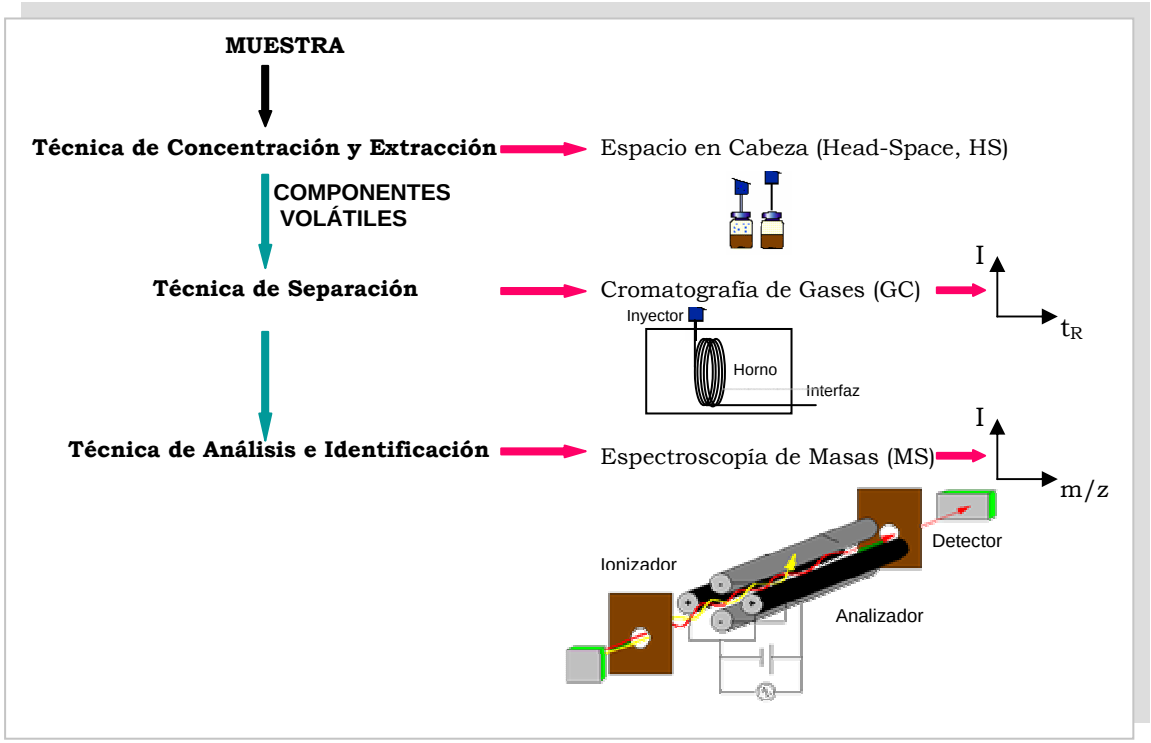


Figura 5.4.1. Esquema de la técnica acoplada HS-GC/MS utilizada para el análisis de componentes volátiles en muestras poliméricas.

5.4.1.2. Condiciones Experimentales de Medida.

Bajo las restricciones marcadas en la norma de ensayo PV 3341, en un vial de vidrio de 10 ml y septo sellado de PTFE silicona (Supelco, Bellafonte, PA, USA) se introduce un gramo de muestra (fallo pesada < 0.1%) cortado en fragmentos de masa comprendida entre 10 mg < m < 25 mg.

El vial se introduce en la cámara de acondicionamiento un tiempo de 5 h ± 5 min a una temperatura de 120 ± 1 °C para saturar los volátiles en aire, previamente se comprobó que estas eran las condiciones de equilibrio adecuadas. Transcurrido este tiempo se realiza la extracción de 2.5 ml del espacio en cabeza existente en el vial con el dispositivo de análisis Head-Space, por medio de un sistema automatizado (Automuestreador CTC Analytics CombiPAL). Los volátiles extraídos se inyectan en el sistema GC/MS QP5050-A de Shimadzu con una columna de sílice fundida de tipo Supelcowax-10 (30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 0.25 µm de espesor de fase estacionaria polietilenglicol). El detector de masas funciona de acuerdo a lo

explicado en el apartado 5.4.1.1. Todos los parámetros elegidos para la medida de cada vial de muestra analizada se encuentran especificados en la Tabla 5.4.1.

Tabla 5.4.1. Parámetros de ensayo en el dispositivo GC/MS.

Muestra	Vial masa 1g (Corte 10mg < m < 25mg)
Acondicionamiento Vial	Tiempo 5h±5 min con agitación a 500rpm Temperatura 120±1 ºC
Extracción 2.5 ml-**HS** Temperatura Jeringa	 130ºC
Temperatura Inyector	200ºC
Temperatura Interfaz y Detector	250ºC
Rampa de Temperatura Horno **GC**	- Isoterma: 3 min T = 50ºC - Rampa: 12 K/min de 50-200ºC - Isoterma: 4 min T = 200ºC
Control	Split (Fraccionamiento 1:20)
Rampa de Presión	- 3 min P = 4.9 kPa - Rampa 0.5 kPa/min de 4.9-11kPa - 4 min P = 11 kPa
Gas Portador Presión de Entrada en Columna Flujo Velocidad Lineal Flujo Total Flujo Portador	Helio 4.9 kPa 0.5 mL/min 25 cm/s 10.1 mL/min 10.1 mL/min
MS. Barrido Detector de Voltaje	Modo SCAN 10 o 40 – 350m/z Relativo al tunning (1.5kV)
Tiempo Total	300 min Acondicionamiento +19.5 min Ensayo

5.4.1.3. Otras Consideraciones Previas. Calibrado y Patrón de Medida.

La Norma de Ensayo en la que se basa este análisis (PV 3341) establece como *patrón de medida* en diferentes dispositivos experimentales la condición de que un vial medido de la *sustancia de control BHT* (bis-2,6-tert butyl-4-hydroxytoluene) en las condiciones de la Tabla 5.4.1, tenga un pico a tiempo de retención (t_R) inferior a 16 min. En los ensayos realizados en esta investigación el máximo del pico del BHT se localizó a t_R= 15.8 min.

A su vez, la PV 3341 recomienda una limpieza del sistema semanal sometiendo el horno a 260ºC durante 15 min, así como la medida de todo de tipo de viales por triplicado, bien sean de viales de muestra o blancos (viales vacíos), para su posterior análisis. De esta manera, se midieron los tres viales de muestra intercalando entre ellas la medida de cinco viales vacíos, este proceso asegura la limpieza total de cualquier posible resto de la medida anterior que pudiera permanecer en la columna cromatográfica.

A la hora de establecer valores absolutos de la cantidad de volátiles emitidos, se necesita establecer un *patrón de calibrado*. En este caso, la norma PV 3341 señala la utilización de acetona diluida en n-butanol en diferentes concentraciones, en concreto de 0.1 a 100 g de acetona/l de n-butanol. Con cada una de las disoluciones anteriores

se prepararán tres viales con 2 µl de disolución. Estos viales se acondicionarán durante 1 h ± 5 min a una temperatura de 120 ± 1 °C para concentrar los volátiles en el espacio en cabeza antes de realizar su análisis.

En el cromatograma de cada disolución se observarán dos picos, uno correspondiente a la acetona y otro al n-butanol, con máximos localizados en tiempos de retención 3.4 y 7.5 minutos, aproximadamente. Para realizar la recta de calibrado, únicamente es necesario integrar el área del pico de la acetona y representarlo en función de la concentración de la disolución, la pendiente de este ajuste, *K(G)*, es un factor necesario para obtener la cantidad de carbono por gramo de muestra, como se verá en el siguiente apartado.

En la Figura 5.4.2.a se puede ver un ejemplo del cromatograma obtenido en la región del pico de la acetona de uno de los calibrados realizados. A medida que se aumenta la concentración de la disolución, aumenta la intensidad y el área del pico de la acetona como marca la flecha de la figura.

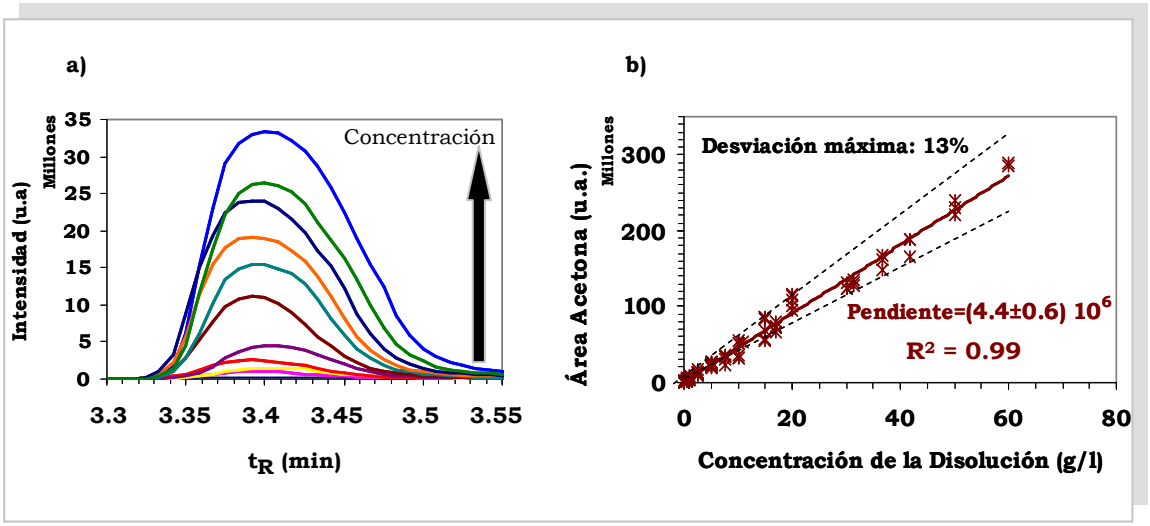


Figura 5.4.2. a) Cromatograma de disoluciones de calibrado en distintas concentraciones comprendidas entre 0.1 a 50 g/l. b) Recta de calibrado.

La medida de estos calibrados se intercaló en la práctica con la medida de las muestras bajo estudio. En la Figura 5.4.2.b se puede ver una superposición de cien puntos correspondientes a diferentes calibrados, de donde se extrajo la pendiente de la recta y su desviación aproximada.

Este calibrado estaba diseñado en la norma de ensayo para un detector FID, el hecho de tener un espectrómetro de masas (MS) de alta precisión repercute directamente en la alta sensibilidad del análisis. Así, se observa que a medida que la concentración de acetona aumenta lo hace también la desviación en el valor de la pendiente. Por esta razón en la práctica, se eligieron concentraciones en el rango 0,1 a 60 g de acetona/l de n-butanol.

5.4.1.4. Obtención de la Emisión de un Material.

El cromatograma de una muestra dada está compuesto por un cierto número de picos correspondientes a los diferentes volátiles presentes en la muestra. Para obtener la "emisión de ese material problema", se debe calcular el área bajo todos los picos y a este valor debe restársele el área obtenido de un vial blanco. Este resultado se dividirá entre la pendiente de la recta de calibrado obtenida anteriormente y la emisión del material se obtendrá multiplicando, por último, por una serie de factores de escala, según la ecuación 5.1 (Norma PV 3341):

$$E_G = \frac{ÁreaTotalMuestra - ÁreaTotalBlanco}{K(G)} \cdot 2 \cdot 0.6204 \qquad (5.1)$$

Áreas: se evalúan picos con intensidad triple de la altura de la línea de base y con área mayor que el diez por ciento del pico de acetona en la disolución 0.5g/l.
K(G): pendiente de la recta de calibrado.
2: Factor másico de diferencia entre 1g de muestra y 2µl de la disolución de calibrado.
0.6204: parte proporcional de carbono en acetona.

De esta manera E_G proporciona los µg de Carbono por gramo de muestra y por tanto, cuantifica la proporción de volátiles presentes. Como ya se ha dicho anteriormente, el sector de la automoción, establece que materiales cuyo E_G sea inferior a 50 µg de C/g de muestra serán aptos para el uso en el interior de los vehículos (Norma PV 3341).

5.4.2. Test de Fogging.

5.4.2.1. Fundamentos del Test de Fogging.

Bajo la presencia de temperaturas relativamente elevadas, los componentes volátiles presentes en los plásticos se evaporan y condensan en las superficies más frías del automóvil (ventanas, parabrisas, etc.), así como en otras partes del vehículo. Este hecho, no sólo empeora las condiciones de conducción y de conservación del vehículo, sino que los materiales responsables de este efecto se vuelven más frágiles y duros, resultando en una fatiga y envejecimiento prematuro de los componentes poliméricos del vehículo.

El objetivo fundamental del *test de fogging* es situar al material en un entorno de análisis similar al de su aplicación final, para medir bajo condiciones extremas de temperatura la emisión de volátiles de un material plástico. Este método de análisis, a pesar de ser más basto que el análisis por medio de cromatografía de gases / espectroscopía de masas, es más demandado por los proveedores pues constituye una medida directa y tangible de la parte condensable emitida por un elemento plástico. La Norma de Ensayo DIN 75 201 en la que se basa este test, fue el estándar alemán

adoptado por todos los fabricantes de vehículos, en la actualidad definida como norma ISO 17071:2006. En concreto, esta norma sustenta dos tipos de test. El test A provee de una medida reflectométrica de la parte condensable y el test B, más demandado en la industria, contiene una medida en peso de estos depósitos del fogging. Este último, el test DIN 75 201-Test B, es el método que ha sido utilizado en esta investigación.

5.4.2.2. Condiciones Experimentales: Medida de la Parte Condensable

En la Norma DIN 75 201-B o en cualquiera de sus equivalentes, se puede encontrar una clara y detallada descripción de todos los componentes necesarios para realizar este análisis. Existe un dispositivo normalizado fabricado por Termo-Haake apto para realizar este tipo de ensayo. En este caso, el dispositivo fue fabricado de forma completa por integrantes del Laboratorio de Materiales Celulares (CellMat) para estudiar la emisión de volátiles que se presenta en este capítulo, y se encuentra desde 2004 al servicio de diferentes proveedores de este tipo de materiales. Un esquema de la configuración de ensayo se puede ver en la Figura 5.4.3.

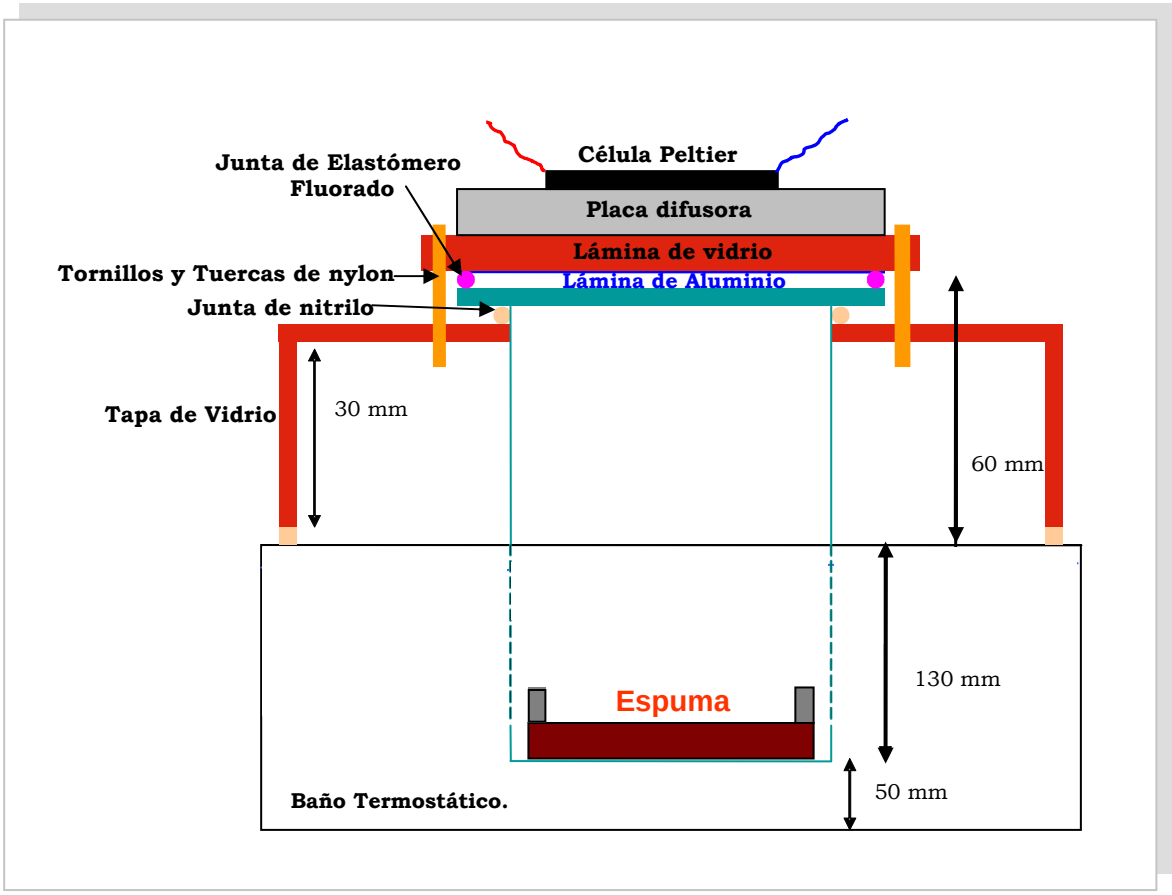


Figura 5.4.3. Esquema del dispositivo diseñado y fabricado para la medida del fogging.

En el diseño de este dispositivo se introdujeron algunos cambios, con respecto a la norma de partida. Así, como puede observarse en la figura anterior, el método de

refrigeración elegido está basado en un sistema de células Peltier acoplado a una placa difusora, esta configuración transferirá la temperatura deseada a la lámina de aluminio en la que se produce el depósito de fogging. En la norma de ensayo la refrigeración se realiza con un circuito de agua circulante, esta condición fue sustituida por cuestiones prácticas de suministro y de control de la temperatura por el sistema basado en células Peltier.

Por otro lado, el agua del baño termostático se sustituyó por glicerina, elemento más apropiado para la temperatura de ensayo. El resto de condiciones exigidas por la norma DIN 75 201-B han sido implementadas en el dispositivo de ensayo de manera rigurosa.

La muestra de espuma adecuadamente desecada (en P_2O_5 durante 3 h ± 5 min) y en forma de disco (masa máxima 1 g y espesor 1 cm) es introducida en un vaso de longitud y espesor especificados. La muestra permanece en el fondo del vaso sujeta por un disco de acero cromado. En la parte superior del vaso, se sitúan la junta tórica y la lámina de aluminio donde se depositarán los volátiles condensados. Todo el sistema vaso-espuma es introducido, a unas distancias restringidas, en un baño termostático 16 h ± 10 min a 100 ± 0.3 ºC. En la parte superior se integra el sistema de refrigeración, que debe proporcionar una temperatura de 21 ± 1ºC. Transcurrido el ensayo y después de desecar las láminas de aluminio en silicagel durante cuatro horas, se obtendrá por diferencia de pesada, antes (G_0) y después del ensayo (G_1), la parte que ha condensado, G (mg), según (5.2):

$$G = G_1 - G_0 \tag{5.2}$$

La masa medida a temperatura ambiente, tanto de la muestra como de las láminas de aluminio, fue determinada con un mínimo de cinco pesadas por muestra en una balanza AT261 de Mettler. Todos los ensayos se realizaron por triplicado, dando esto un margen de un ensayo por tipo de muestra y día, ya que el equipo dispone de tres vasos para las determinaciones.

Para verificar que diseño, utilización y ensayo se realizan de manera correcta, la norma de ensayo dispone como referencia del valor de fogging que debe obtenerse para una *sustancia de control*. Este líquido patrón es el di-octil-ftalato (DOP), para el que debe medirse bajo norma un depósito de fogging de 4.9 ± 0.25 mg. Como en el caso de las medidas cromatográficas, muchos de los parámetros de medida se optimizaron para asegurar el correcto resultado del ensayo de control. Así, se comprobó la elección adecuada de tiempos de desecado de las muestras y de las láminas de aluminio, condiciones aplicadas al sistema de refrigeración, tamaño de muestra, condiciones de pesada, etc.

Bajo la norma DIN 75 201-Test B, se admite que un material es apto para su uso en el vano interior de un vehículo cuando la medida de su parte condensable no supera los 2 mg (G ≤ 2mg).

5.4.3. Otras Técnicas Complementarias.

Como ya se explicó en el apartado de 5.2.1 existen multitud de ensayos diseñados por diferentes empresas del sector del automóvil que tienen como objetivo cuantificar las características de emisión, envejecimiento o vida útil de los materiales plásticos utilizados en esta industria.

No todos los experimentos son útiles desde el punto de vista científico, pero si constituyen la base de la aceptación o el rechazo de muchas de estas materias primas que son incluidas en los automóviles presentes en el mercado actual.

A este efecto, de modo experimental se cuantificó el resultado del Test VDA 270 (PV 3900). Este ensayo, conocido como *test de olor*, tiene como objetivo caracterizar las propiedades olfativas de los plásticos situados en el vano interior del vehículo bajo la acción de la temperatura y el tiempo. Existen diferentes variantes, según las temperatura (23, 40 y 80 ºC) y tiempos (2 y 24 h) a las que se somete la probeta analizada. A su vez, la muestra de 1 g de masa puede o no estar en contacto con agua en un recipiente cerrado. Una vez acondicionada la muestra y finalizado el tiempo de ensayo, un máximo de cinco verificadores emiten un juicio en una escala de 1 a 6, que tiene en cuenta la apreciación del olor de la muestra y su grado de intensidad (de inapreciable a muy desagradable). Generalmente se acepta que un material es apto para su utilización en el interior de un automóvil si este juicio es menor que 3 en la escala anterior.

Otro tipo de ensayos útiles, para la obtención de información sobre cuales son los parámetros claves de la emisión y los principales compuestos que la provocan, son el uso de técnicas espectroscópicas. Así, será posible realizar un análisis de espectroscopía infrarroja en modo ATR (Reflectancia Total Atenuada) de los depósitos de fogging obtenidos del ensayo DIN 75 201-B. El espectro infrarrojo resultante será la suma de las composiciones químicas de las sustancias que provocan este depósito, este análisis será de gran utilidad para la investigación, no sólo de cuales son los compuestos responsables, sino de qué manera es posible minimizar este efecto en espumas industriales.

De la misma manera, se puede realizar un análisis HS-GC/MS de las láminas de fogging resultante del ensayo del test, para comparar estos resultados con los del espectro infrarrojo anterior, identificar los volátiles y establecer unas conclusiones.

Como veremos más adelante, los resultados de estos dos tipos de análisis adicionales estarán directamente relacionados con los productos de descomposición señalados en el apartado 5.3.2 de los agentes de espumado y entrecruzamiento utilizados en el proceso de moldeo por compresión.

5.5. EMISIÓN DE VOLÁTILES: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En esta sección se analizarán los resultados obtenidos mediante los test de cromatografía de gases /espectroscopía de masas (GC/MS), fogging y otras técnicas complementarias aplicadas a las muestras, siguiendo la metodología de análisis de resultados marcada en la Figura 5.2.2.

En primer lugar, para resolver los puntos de *identificación de volátiles y caracterización del material bajo estudio*, se hará uso de los cromatogramas originales de las muestras y de sus blancos correspondientes, así como de las Tablas de identificación obtenidas por comparación con el espectro de masas de la muestra. Estos gráficos pueden resultar tediosos en ocasiones y presentan grandes diferencias de escala, pero serán necesarios para visualizar claramente las posibles diferencias entre las espumas analizadas y el origen de cada uno de los volátiles.

Una vez resueltas estas contribuciones, en los siguientes pasos del análisis (*efecto de los parámetros de proceso y post-proceso*) y siempre que no añada ninguna información adicional, se sustituirán los cromatogramas por los resultados numéricos de los ensayos, E_G (µg C/g m) y G (mg), en aplicación directa de las ecuaciones (5.1), para el test de GC/MS y (5.2), para el test de fogging, respectivamente.

5.5.1. Paso Previo: Identificación de los Volátiles Característicos mediante Diferentes Técnicas.

Como se ha puesto de manifiesto en apartados anteriores, el hecho de disponer de un espectrómetro de masas como sistema de detección hace posible identificar y conocer el origen de los diferentes picos existentes en el cromatograma. En concreto, el software de medida incorpora dos bibliotecas de espectros de masas, NIST y Wiley, que proporcionarán la especie química buscada, así como su índice de similitud y peso molecular.

Por comparación de las identificaciones del material estándar con otro tipo de muestras y conocidas las reacciones térmicas de los agentes de espumado y entrecruzamiento, fue posible desglosar en contribuciones parciales asociadas a cada elemento de la formulación.

5.5.1.1. Espuma Estándar

En los siguientes apartados, se entiende por *espuma estándar* aquella que ha sido fabricada según el proceso descrito en la Figura 2.1.5 del Capítulo 2, a una temperatura en fase II de 164 ºC y con un grado de expansión 40 (densidad 22 kg/m^3).

La espuma así obtenida podrá presentar dos configuraciones finales: Rebanado o Bloque, dependiendo del transformado del bloque de material. En ambos casos es posible analizar diferentes zonas de la espuma en la dirección del espesor, según el número de plancha (P1 a P8).

En la Figura 5.5.1 se pueden ver los cromatogramas de dos muestras estándar y zona de análisis intermedia (P4) en rebanado y bloque (R164 y B164, respectivamente), medidas en las condiciones especificadas en el apartado 5.4.1.2. La intensidad de los compuestos encontrados en unidades arbitrarias se representa en función del tiempo de retención correspondiente en minutos, de acuerdo con las condiciones de separación del programa de medida.

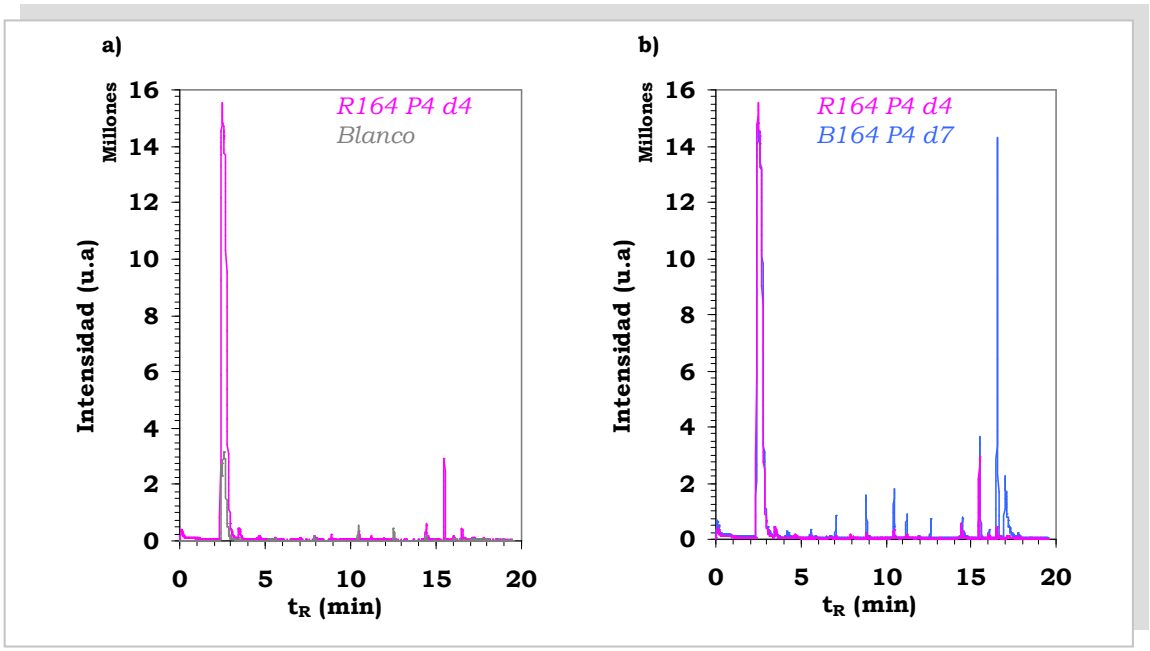


Figura 5.5.1. a) Cromatograma de una espuma R164 comparada con un vial Blanco b) Comparación entre espuma rebanada y espuma en bloque.

En un vial Blanco o vial vacío existen señales, solapadas o no, a diferentes tiempos de retención, como se puede ver en la Figura 5.5.1.a. Estos picos, se deben al aire presente en el vial o a la existencia de posibles señales parásitas. Por esta razón, como se señalaba en la ecuación (5.1) es necesario medir estos viales para integrar su cromatograma y restarlo posteriormente del de la muestra dada. En la Figura 5.5.1.b, se encuentra la comparación entre dos muestras iguales, una rebanada desde el final del proceso de fabricación y otra en bloque. Como se observa, la posición de los picos es básicamente idéntica, pero sin embargo existen muchas diferencias en intensidad, siendo la muestra en bloque la que presenta una mayor emisión de volátiles.

En la Tabla 5.5.1 se listan los compuestos identificados en las muestras de la Figura 5.5.1.b, así como su correspondencia con los ingredientes de la formulación.

Tabla 5.5.1. Identificaciones en la espuma estándar.

a) Identificación de picos de la muestra R164 P4

Pico	t_R (min)	Identificación	Similitud (%)	Peso Molecular	Área (%)	Origen
1	0.10	señal parásita				
2	2.49	aire y COV de Pm<40	93	40 o 44	92.21%	AZD
3	3.46	2-propanona	96	58	0.82%	PE
4	4.27	2-butanona	91	72	0.07%	PE
5	4.53	2-propanol	94	60	0.11%	Combinado
6	4.66	etanol	96	46	0.26%	Combinado
7	5.37	2,4-dimetil-3-hexanona	84	128	0.04%	PE
8	5.55	dodecano	91	170	0.11%	PE
9	5.85	Cianometano (NCMe) o isocianometano (CNMe)	97	41	0.06%	AZD
10	7.07	undecano	91	156	0.08%	PE
11	7.90	1-metoxi-2-propanol	95	90	0.19%	Combinado
12	8.08	1-butanol	91	74	0.07%	Combinado
13	8.31	3-heptanona	78	114	0.04%	PE
14	8.87	dodecano	96	170	0.17%	PE
15	8.96	3,5-dimetil-octano	86	142	0.04%	PE
16	10.30	2,3,4-trimetil-decano	77	184	0.04%	PE
17	10.47	tridecano	95	184	0.42%	PE
18	11.22	α-metilestireno	86	118	0.10%	PE
19	11.92	2,3,3-trimetil-octano	84	156	0.04%	PE
20	14.42	α-metilestireno	79	118	0.93%	DCP
21	15.50	acetofenona	98	120	3.39%	DCP
22	16.04	señal parásita				
23	16.52	α-metilestireno	85	118	0.48%	DCP
24	16.63	aminobenzeno	85	93	0.13%	DCP y AZD
25	17.17	formamida	96	45	0.20%	AZD

b) Identificación de picos de la muestra B164 P4.

Pico	t_R (min)	Identificación	Similitud (%)	Peso Molecular	Área (%)	Origen
1	0.10	señal parásita				
2	2.50	aire y COV de Pm<40		40 o 44	70.74%	AZD
3	3.47	2-propanona			0.28%	PE
4	4.20	2-metil-2-propanol	94	74	0.39%	Combinado
5	5.57	decano	96	142	0.30%	PE
6	5.86	Cianometano	89	41	0.07%	AZD
7	6.54	2,2,3,3-tetrametil-hexano	76	142	0.01%	PE
8	6.73	4-etil-1-octen-3-ol	74	154	0.05%	Combinado
9	6.82	1,2,3-trimetil-ciclo-hexano	75	126	0.03%	AZD
10	7.05	undecano	96	156	0.58%	PE
11	8.12	1-butanol	80	74	0.02%	Combinado
12	8.87	dodecano	98	170	1.03%	PE
13	8.99	2,6-dimetiel-heptadecano	89	268	0.05%	PE
14	9.80	2,3-dimetil-nonadecano	74	296	0.02%	PE
15	10.48	tridecano	97	184	1.14%	PE
16	10.53	tridecano o dodecano	95	184 o 179	0.26%	PE
17	11.23	α-metilestireno	93	118	0.76%	DCP
18	11.93	3,7-dimetil-nonano	90	156	0.08%	PE
19	12.65	Metil cumil eter	88	150	0.58%	DCP
20	14.49	1-propenil-benceno o α-metilestireno	81	118	1.03%	DCP
21	15.53	acetofenona	98	120	3.35%	DCP
22	16.06	señal parásita				Combinado
23	16.56	α-metilestireno	84	118	13.48%	DCP
24	17.02	formamida	99	45	5.75%	AZD

Cada pico encontrado podrá ser atribuido a uno o varios compuestos, bien al polímero base, bien a un agente aditivado a la formulación [19] por comparación con los resultados de las descomposiciones térmicas de estos elementos. De forma preliminar, los hidrocarburos [20] y cetonas serán atribuidos al polietileno base, los compuestos con anillos bencénicos al DCP y los compuestos nitrogenados o volátiles de bajo peso molecular a la AZD. Algunos otros elementos, por ejemplo los alcoholes de cadena corta, con y sin ramificaciones, podrían proceder de diferentes elementos o de combinaciones de ellos y han sido identificados en la Tabla como de origen combinado. En general, la contribución de estos elementos no supera el 0.4%. Más adelante se comprobará que estas atribuciones de los distintos elementos son adecuadas.

Integrando los cromatogramas de ambas muestras medidas por triplicado y aplicando la ecuación (5.1) es posible obtener la emisión total, así como el porcentaje debido a cada elemento de la formulación sumando las contribuciones de cada elemento presentes en la Tabla anterior. Estos resultados están resumidos en la Tabla 5.5.2.

Tabla 5.5.2. Emisión de volátiles en muestras de espuma estándar en rebanado y bloque.

Muestra	**E_G** (µg C/g m)	**Contribución (%)** PE	AZD	DCP	Otros
R164 P4	*89.55*	2.79	92.46	3.91	0.84
B164 P4	*104.11*	3.76	76.59	19.20	0.45

La muestra en forma de bloque presenta un valor de emisión de volátiles superior al del rebanado, este incremento alcanza el 14%. En el cromatograma de la Figura 5.5.1 se podía observar que la mayor contribución en ambas espumas corresponde al pico 2, que agrupa todos los componentes de bajo peso molecular y cuyo origen es el agente espumante (ver apartado siguiente). Este pico es similar en ambas muestras. Sin embargo, la incidencia de los volátiles procedentes del DCP es mayor en la muestra en bloque, debido a su menor facilidad para escapar desde las planchas intermedias de la espuma hacia el exterior.

Inicialmente y a la vista de los cromatogramas, se puede concluir que la causa fundamental de la alta emisión de volátiles en este tipo de espumas de polietileno es la presencia de azodicarbonamida como agente de espumado del proceso. A su vez, diversos factores, como el corte de la muestra en este caso, pueden disminuir el porcentaje de la emisión total debida al DCP y a la AZD. La contribución de los volátiles procedentes del polietileno base no alterará sustancialmente esta alta emisión. De los resultados de la Tabla 5.5.2, aún queda una incógnita por desvelar. Se trata de la identificación de todos los compuestos volátiles que aparecen agrupados en el pico 2;

para ello fue necesaria la utilización de otras condiciones de ensayo mediante GC/MS, como se explica en el siguiente apartado.

5.5.1.2. Condiciones de Análisis Especiales aplicadas a la Espuma Estándar:

Todas las medidas cromatográficas que se analizarán en este capítulo fueron realizadas barriendo en el rango de 40-350 m/z (relación de masa/carga), lo cual significa que todos los compuestos con un peso molecular inferior a 40 estarán sumados en el pico 2 de las asignaciones presentadas en las Tablas 5.5.1. Para separar las contribuciones correspondientes fue necesario realizar una medida específica comenzando el barrido en 10 m/z. Con esta elección varía sustancialmente la apariencia del cromatograma, pero es posible así identificar correctamente todas las especies químicas.

De este modo, en la Figura 5.5.2 se puede ver la región del cromatograma donde estas contribuciones se separan en una muestra estándar de rebanado y su blanco, así como su identificación correspondiendo a seis elementos diferentes: agua, aire, glicolurea, amoniaco, metano y formamida. En el resto de tiempos de retención no presentados en la figura se encuentran otros volátiles ya identificados en el paso anterior.

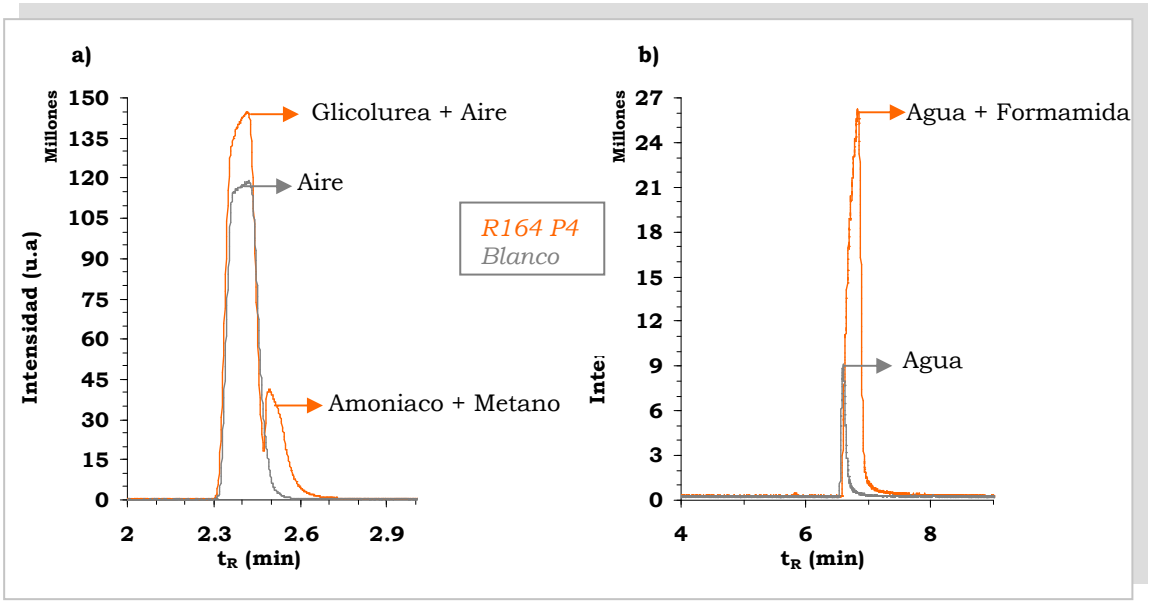


Figura 5.5.2. Cromatogramas en distintos tiempos de retención para la muestra R164 y su blanco medidas desde 10 m/z, a) De t_R = 2 - 3 min, y b) De t_R = 4 - 9 min.

Para visualizar de forma clara que todas estas especies químicas presentan relaciones m/z menores a 40, en la Figura 5.5.3 se ilustran los espectros de masas originales de todos los compuestos asignados mediante la búsqueda en las bibliotecas

NIST y Wiley. En el caso del aire, se incorpora la Tabla completa de I vs. m/z, donde se aprecian las contribuciones del nitrógeno, oxígeno, argón, etc.

Por tanto, realizando medidas desde 10 m/z se ha podido determinar con exactitud que todas las contribuciones presentes en el pico 2 proceden de productos de descomposición de la AZD, a excepción de la parte de aire que también esta presente en el vial blanco y que ha sido restada para determinar la emisión total de un material mediante GC/MS. Como se observaba en la Tabla 5.3.2 los productos de descomposición de la AZD podían ser sólidos o gaseosos, por lo que en adelante será interesante estudiar su evolución así como su dependencia con la temperatura de procesado.

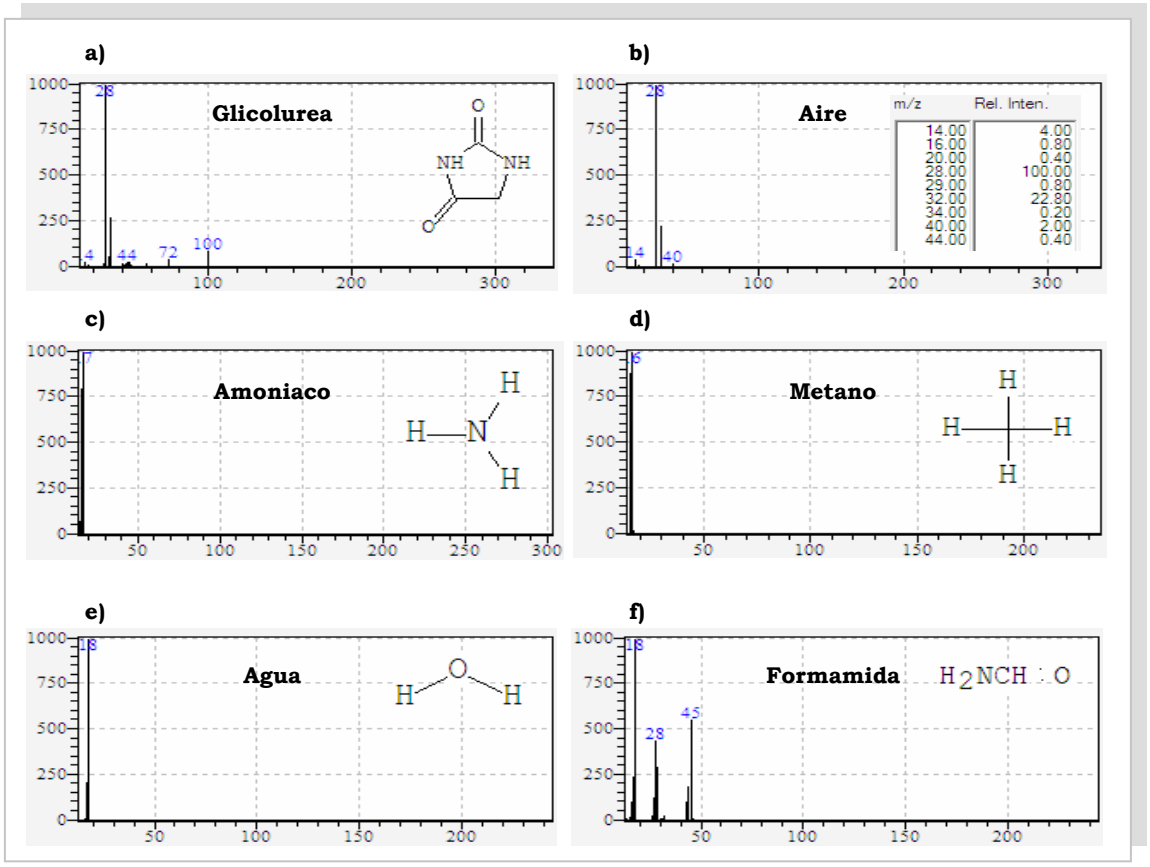


Figura 5.5.3. Espectros de masas, I vs m/z, de las sustancias identificadas con peso molecular menor a 40. a) Glicolurea, b) Aire, c) Amoniaco, d) Metano, e) Agua y f) Formamida.

En la identificación anterior cabe destacar que no se encuentra ningún compuesto relacionado con la adición de negro de carbono, que proporciona el color negro a las espumas bajo estudio, ni de otros aditivos como al ácido esteárico o el óxido de zinc añadidos para mejorar la procesabilidad de estos materiales y activar el agente espumante, respectivamente. Por tanto, mediante técnicas cromatográficas no ha sido posible diferenciar entre muestras con o sin estos aditivos.

5.5.1.3. Otras Técnicas de Identificación de Volátiles:

Una vez realizado el test de fogging a una muestra estándar según las indicaciones descritas en el apartado 5.4.2.2, una serie de depósitos habrán condensado en la lámina de aluminio dispuesta para el ensayo. En la Figura 5.5.4 puede verse la apariencia de este *vaho* que cubre la superficie metálica de aluminio.

Además de pesar los depósitos del test de fogging, esta lámina es a su vez susceptible de ser punto de partida para la aplicación de nuevas técnicas de análisis. En primer lugar se identificarán los restos depositados mediante Espectroscopía Infrarroja y después, cortando la lámina en pequeños pedazos, será introducida en un vial para su análisis mediante GC/MS.

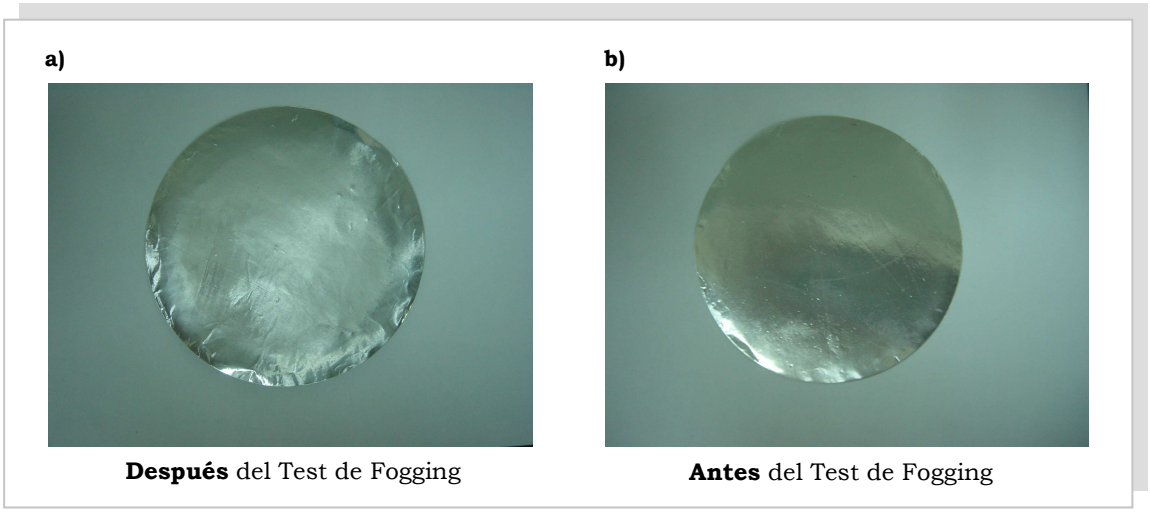


Figura 5.5.4. Apariencia de las láminas de aluminio a) Con restos de fogging y b) Sin restos (previo al ensayo).

A. Análisis de los Depósitos de Fogging mediante Espectroscopía Infrarroja:

Con el accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) del equipo de Espectroscopía Infrarroja (FTIR) es posible realizar el espectro del resto condensado en la lámina resultante del test de fogging de manera directa y sin preparación previa de la muestra, pues el aluminio no emite señal en el análisis mediante FTIR. En la Figura 5.5.5, se puede ver el espectro infrarrojo de uno de estos depósitos condensados comparado con el espectro de una muestra rebanada de espuma estándar.

En la Figura 5.5.5.b. se añade mediante indicadores grises las señales procedentes de la presencia de polímero base, polietileno (PE), y en zonas recuadradas las regiones correspondientes al agente espumante, AZD. Es importante señalar que en medidas de espumas con bajos porcentajes de DCP es habitual no detectar ninguna señal en el espectro infrarrojo procedente de este material ni de los residuos que este agente pueda producir.

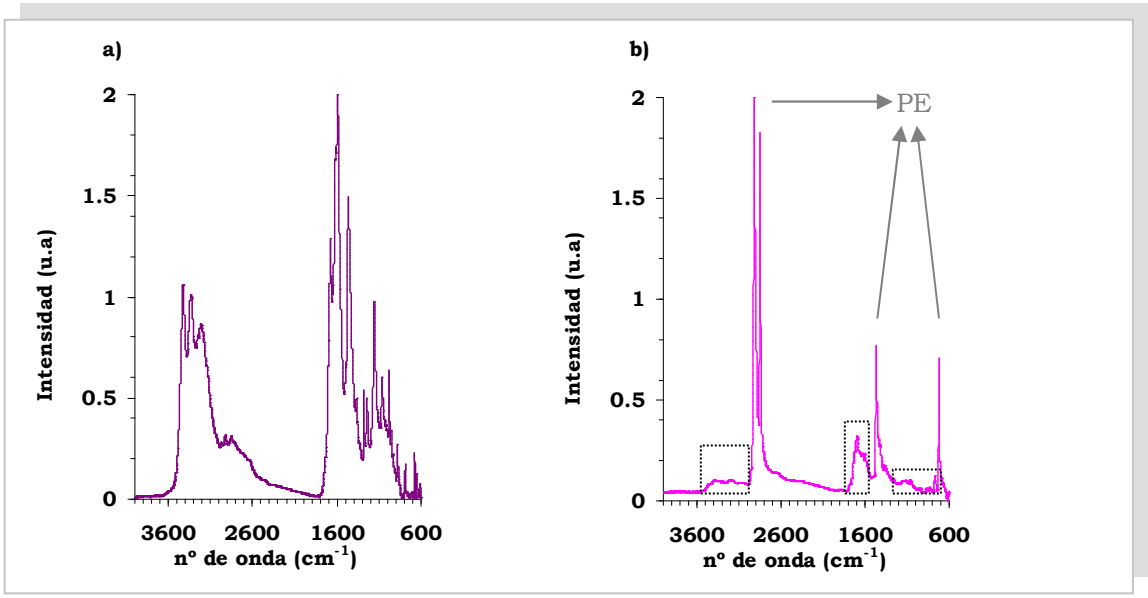


Figura 5.5.5. Espectro ATR-FTIR de a) Lámina de aluminio resultante del ensayo de fogging y b) Espuma de rebanado estándar.

Para identificar los compuestos integrantes del depósito en la lámina de fogging es necesario hacer uso de los espectros originales de las materias primas. Como primera aproximación se presenta en la Figura 5.5.6 una comparación entre éstas y la lámina de aluminio con depósitos de fogging.

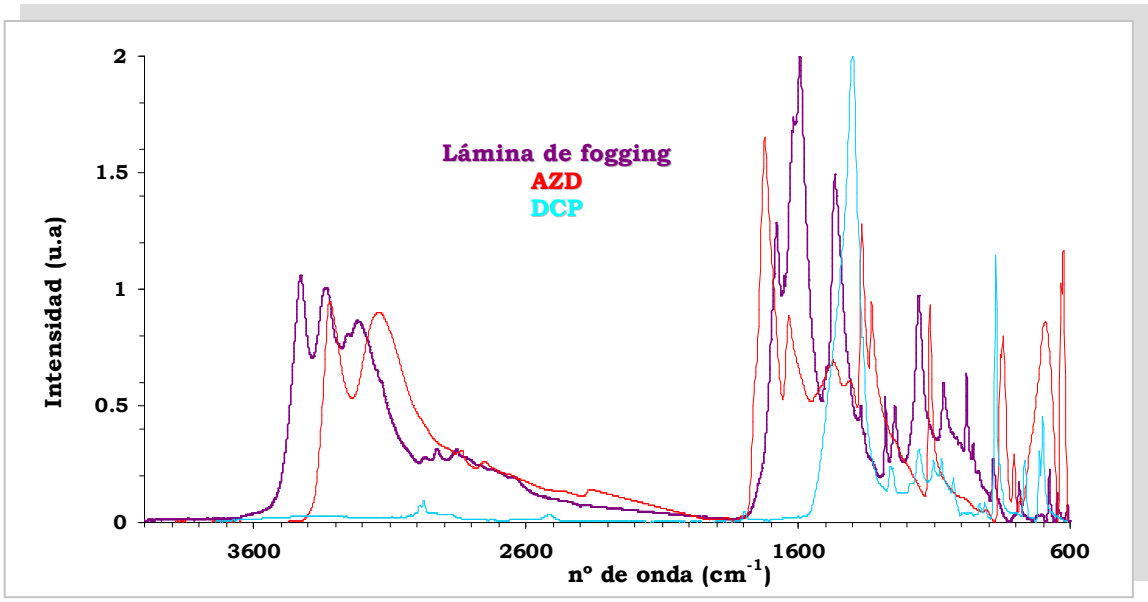


Figura 5.5.6. Comparativa de espectros de infrarrojo.

La representación anterior no es suficiente para identificar las especies químicas, pero si es válida para visualizar gráficamente que en el espectro de los residuos de fogging se encuentran ambas contribuciones (DCP y AZD), aunque como se pone de manifiesto que la del agente espumante es mayor, sobre todo en la región comprendida entre 4000 y 2600 cm^{-1}. En la Figura 5.5.7 se ilustran el conjunto de especies que han

resultado en identificación positiva mediante las bibliotecas de espectros que están disponibles en el sistema de medida de espectroscopía infrarroja (Demolib, Randemo y Polymer). Adicionalmente se presenta en esta figura el espectro del residuo de la AZD obtenido en el laboratorio calentando a 220ºC, observando que es el que presenta mayor similitud con el espectro infrarrojo de la lámina con depósitos de fogging.

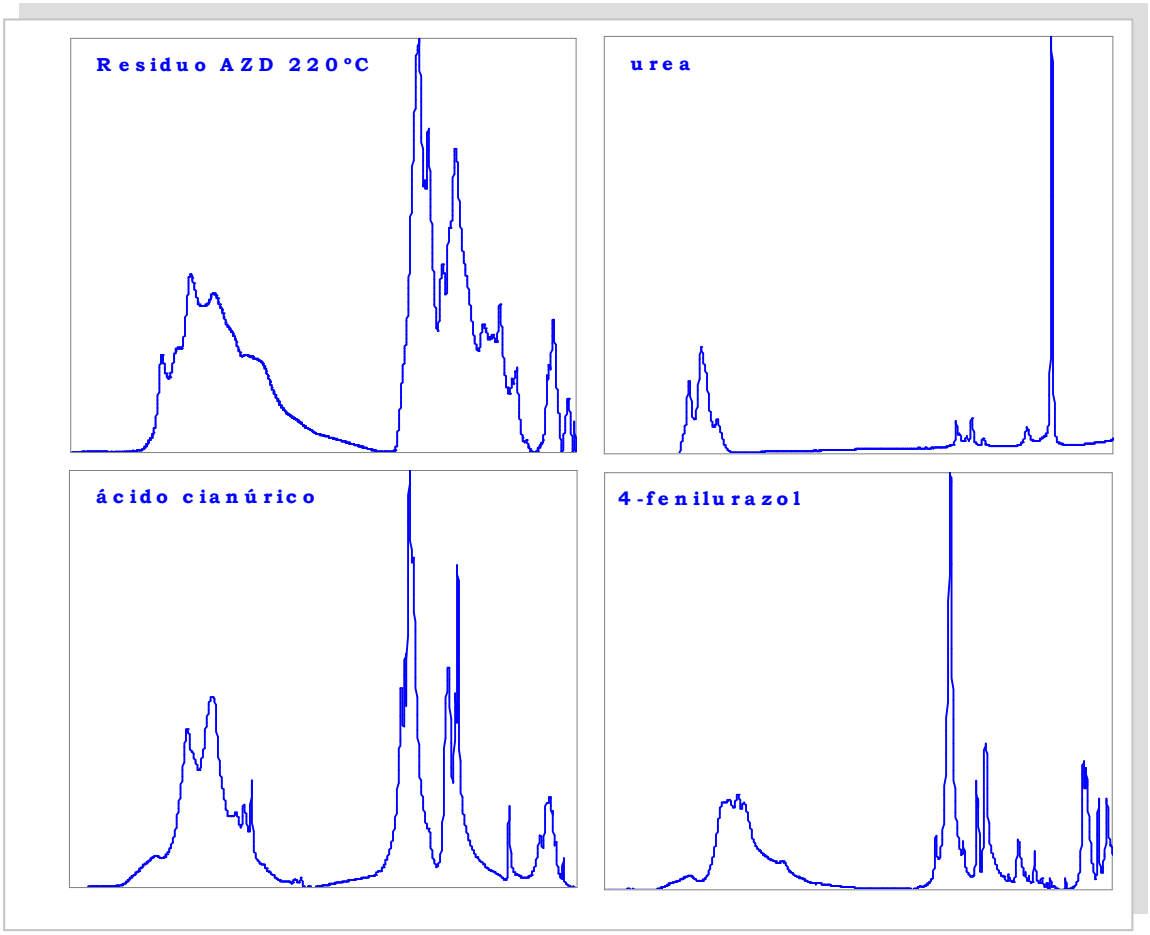


Figura 5.5.7. Espectros infrarrojos (I vs número de onda) de las especies químicas obtenidas para la búsqueda bibliográfica del espectro de los depósitos de fogging de la lámina de aluminio.

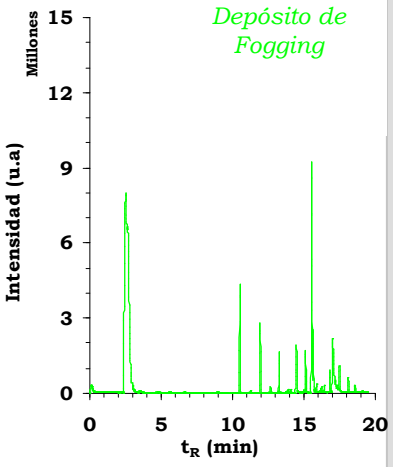
Por comparación de las dos figuras anteriores (5.5.6 y 5.5.7), el espectro de la urea y el del residuo de AZD obtenido a 220ºC completan la identificación a altos números de onda. Y los espectros del 4-fenilurazol y el ácido cianúrico tienen este mismo efecto en la región de bajos números de onda (1500 - 600 cm^{-1}). Podrían existir más compuestos adicionales de los que no se disponen los medios para realizar su espectro, sin embargo como en el caso del análisis de GC/MS la conclusión clara es que los volátiles condensados en la lámina de aluminio tiene como origen la adición a la formulación de los agentes de espumado y entrecruzado. De nuevo se detecta que la presencia de AZD parece tener más impacto en los altos valores obtenidos en el test de fogging.

B. Análisis de los Residuos de Fogging mediante GC/MS:

Como se ha visto en el apartado anterior, la identificación de volátiles mediante espectroscopía de masas y la obtenida de espectroscopía infrarroja, no presentan una correspondencia exacta. Por esta razón, es interesante analizar mediante GC/MS la lámina de aluminio con depósitos de fogging. La razón del análisis de la muestra de aluminio más el depósito, es que éste es tan pequeño que no se puede separar de ella, prefiriendo por ello el análisis conjunto. Por esta misma causa, el cromatograma en intensidad no será comparable con los anteriores, pues sólo contiene algunos miligramos de muestra, pero será útil para identificar los restos del ensayo de fogging.

En la Figura 5.5.8 se representa el cromatograma de la lámina, así como la identificación química de los picos obtenidos.

Pico	t_R (min)	Identificación	Similitud (%)	Peso Molecular
1	0.10	señal parásita		
2	2.50	aire y COV de Pm<40*	94	40 o 44
3	3.47	2-propanona	96	58
4	4.72	etanol	97	46
5	5.57	decano	92	170
6	8.95	tridecano	90	184
7	10.53	dodecano	97	170
8	11.23	α-metilestireno	90	118
9	11.95	tetradecano	96	198
10	12.58	1-tetradecanol	89	214
11	12.67	2-metiloctadecano	93	268
12	13.12	2-propil-1-pentanol	88	130
13	13.27	pentadecano	97	212
14	13.72	pirrol	92	67
15	13.88	3-hexadecano	92	224
16	14.10	3-metil-pentadecano	92	226
17	14.47	pentadecano	77	212
18	15.00	3-metilpentadecano	81	168
19	15.12	2.metilhexadecano	96	240
20	15.54	acetofenona	98	120
21	15.66	heptadecano	97	240
22	15.88	undecilciclopentano	94	224
23	16.04	3,4.dimetil-1-decano	86	168
24	16.15	3-metil-5-undecano	87	168
25	16.25	1-heptadecano	93	238
26	16.43	3-metilheptadecano	94	254
27	16.56	α-metilestireno	73	118
28	16.70	acetamida	82	59
29	16.82	nonadecano	96	254
30	17.02	formamida	99	45
31	17.40	3,7-dimetil-3-octanol	66	158
32	17.50	2-metiloctadecano	94	268
33	18.12	nonadecano	97	268
34	18.66	undecilciclopentano	92	224



* De manera análoga, es posible medir en el rango de 10-350 m/z para extraer las componentes agrupadas en el pico de 2.50 min.
Estas son: aire, agua, amoniaco, metano, agua y formamida.

Figura 5.5.8. Cromatograma de la lámina de fogging y tabla de asignación.

En la identificación anterior se detectan gran cantidad de volátiles adicionales provenientes del polietileno base en muchos de los picos representativos del

cromatograma. También se encuentran los picos asociados a productos de descomposición del DCP y AZD encontrados anteriormente en la muestra estándar. La existencia de todo este conjunto de volátiles significa, que en los resultados del test de Fogging, sus variaciones y tendencias, se deben tener en cuenta la presencia de los residuos de agente espumante y reticulante, así como la contribución del polímero base. Muchos de los compuestos que se han encontrado en las identificaciones anteriores han sido identificados en estudios relacionados con los materiales base de la formulación [21]. En la Tabla 5.5.3 se recoge un resumen de algunos de los compuestos, su naturaleza en términos de volatilidad según el apartado 5.2 y la referencia donde fueron identificados.

Tabla 5.5.3. Búsqueda bibliográfica de volátiles.

Volátil	Grupo Químico	Naturaleza	Referencia en [21]
1,2,3-trimetil-ciclo-hexano	cicloalcanos	VOC	a77
1-butanol	alcoholes	VOC	a74, a87
1-heptadecano	alcanos	SVOC	a87
1-metoxi-2-propanol	alcoholes	VOC	a87
1-propenil-benceno o a-metilestireno	aromáticos	VOC	a88
1-tetradecanol	alcoholes	SVOC	a75
2,2,3,3-tetrametil-hexano	alcanos ramificados	VOC	a82
2,2,3-trimetil-butano	alcanos ramificados	VOC	a82
2,3,3-trimetil-octano	alcanos ramificados	VOC	a76, a82
2,3,4-trimetil-decano	alcanos ramificados	VOC	a76, a82
2,3-dimetil-nonadecano	alcanos ramificados	VOC	a76, a82
2,4-dimetil-3-hexanona	cetonas	VOC	a74
2,6-dimetil-heptadecano	alcanos ramificados	VOC	a76, a82
2,9-dimetil-decano	alcanos ramificados	VOC	a76, a82
2-metilhexadecano	alcanos ramificados	VOC	a76, a82
2-butanona	cetonas	VOC	a1, a77, a87
2-metil-2-propanol	alcoholes	VOC	a74, a87
2-metiloctadecano	alcanos ramificados	VOC	a76, a83, a84
2-propanol	alcoholes	VOC	a87
2-propanona	cetonas	VOC	a1, a77, a87
2-propil-1-pentanol	alcoholes	VOC	a77
3,4.dimetil-1-decano	alcanos ramificados	VOC	a76
3,5-dimetil-octano	alcanos ramificados	VOC	a77
3,7-dimetil-nonano	alcanos ramificados	VOC	a76
3-heptanona	cetonas	VOC	a76
acetamida	amidas	SVOC	a1, a85
acetofenona	cetonas	VOC	a87
aminobenzeno	aminas	VOC	a1, a86, a87
decano	alcanos	VOC	a51, a74, a77, a82, a86
docosano	alcanos	SVOC	a87
dodecano	alcanos	VOC	a74, a77 ,a86
etanol	alcoholes	VOC	a74, a87
formamida	amidas	VOC	a87
heptadecano	alcanos	SVOC	a87
metano	alcano	VVOC	a1, a85
nonadecano	alcanos	SVOC	a87
pentadecano	alcanos	SVOC	a87
tridecano	alcanos	VOC	a74
undecano	alcanos	VOC	a74, a77, a82
undecilciclopentano	cicloalcanos	VOC	a77
urea	nitrilos	SVOC	a85

5.5.1.4. Otras Técnicas Complementarias:

Para caracterizar el comportamiento de emisión de la espuma estándar de forma completa, sólo resta aplicar la norma PV 3900. Como se explicó en el apartado 5.4.3, esta técnica consiste en caracterizar por medio de un ensayo de olor subjetivo materiales cuya utilización esté destinada al interior de un vehículo. En la Tabla 5.5.4 se especifican las condiciones de aplicación del ensayo sobre una muestra de espuma estándar, pieza, almacenado, dimensiones y masa, y el resultado final obtenido para una muestra de espuma estándar.

Tabla 5.5.4. Resultados del Test de Olor de la muestra estándar.

Ensayo de Olor PV 3900		
Especificaciones	**Descripción**	**Resultado de la Evaluación**
Variante de Ensayo: **B**	piezas medianas	***N=1.25***
Tipo de Almacenado : **1**	Temperatura : (23 ± 2)°C Tiempo : (24 ± 1)h	
Muestra	Pe40 B164 Planchas: P2 y P3	
Dimensiones	66 mm x 20 mm	
Masa	1 g	

A la vista del resultado, y consultando los máximos permitidos en la Figura 5.2.1 (N < 3), se puede observar que la muestra es apta bajo esta normativa incluso en las peores condiciones de aplicación (planchas superiores en configuración de bloque, P2 y P3, de la muestra estándar).

El resultado de este test dista mucho de alcanzar el máximo permitido. Por tanto, es posible suponer que el resto de materiales que se analizarán en esta investigación, con propiedades mejoradas de emisión, presentarán resultados del test de olor inferiores a los obtenidos para la muestra estándar. Sólo en el caso de muestras termoconformadas (apartado 5.5.4.3), se volverán a analizar estos resultados con fines comparativos.

5.5.2. Parámetros Relativos al Material bajo Estudio.

Una vez analizados e identificados los volátiles de la muestra de espuma estándar, es posible realizar en este apartado un estudio detallado del origen de las emisiones en espumas fabricadas mediante moldeo por compresión. Para ello, se analiza en primer lugar las diferencias existentes entre la muestra de espuma y la plancha sólida precursora con la que ha sido fabricada. Seguidamente, se estudiarán las diferencias a través del proceso de espumado por medio del análisis de la preforma, preespuma y espuma final procedentes del proceso de fabricación de moldeo por compresión. En el

siguiente punto, es interesante comparar los resultados anteriores con espumas similares obtenidas por medio de otros procesos de fabricación.

En el último bloque se investigará el efecto del corte sobre las espumas analizadas, así como la influencia del número de plancha y su densidad en los resultados obtenidos.

5.5.2.1. Diferencias entre Espuma Estándar y granza de PE usada como materia prima:

En las Tablas 5.5.1 se identificaba de manera completa la procedencia de los picos de la muestra estándar, tanto en forma de bloque como en rebanado. Aproximadamente un 3% del total de la emisión era atribuída a compuestos derivados del uso del material base, es decir, la granza de LDPE.

Los compuestos identificados procedentes del polímero base eran en su mayoría cadenas de carbono, con o sin ramificación, algún compuesto cetónico y señales procedentes del aire encerrado en el vial. En la Figura 5.5.9 se ilustra el resultado del análisis cromatográfico de la muestra de granza de polietileno de baja densidad comparada con un vial blanco, así como la Tabla de asignación de especies químicas, que corresponde esencialmente con los compuestos que se habían encontrado en la espuma estándar.

Pico	t_R (min)	Identificación	Similitud (%)	Peso Molecular
1	0.09	Señal parásita		
2	2.5	aire y COV de Pm<40	92	40
3	3.49	2-propanona	96	58
4	5.57	decano	96	142
5	7.24	3,5-dimetil-octano	82	142
6	8.93	2,9-dimetil-decano	92	170
7	10.5	dodecano o tridecano	95	170 ó 184
8	11.92	docosano	90	310
9	13.23	2,2,3-trimetil-butano	87	100

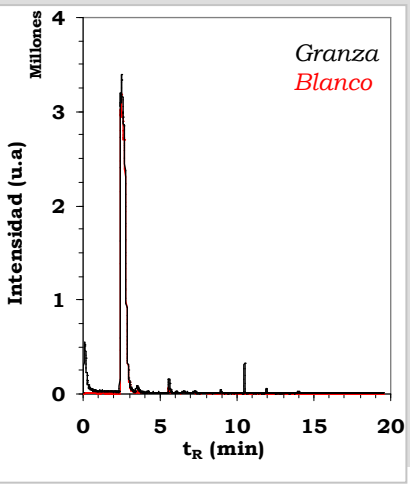


Figura 5.5.9. Cromatograma de granza de LDPE y Tabla de asignación de picos.

Aplicando la ecuación (5.1) es posible calcular la emisión total del material. Este valor se presenta comparado con la muestra de espuma estándar en forma de bloque en la Tabla 5.5.5. Se puede comprobar que el porcentaje de emisión asignado al polímero base (3.76 µg C/g m) en la muestra de espuma estándar en forma de bloque en la Tabla 5.5.2 coincide con el valor de la emisión medido en la granza de polietileno (3.70 µg C/g m).

Tabla 5.5.5. Valor de emisión mediante GC/MS de la espuma estándar y la muestra de granza de LDPE precursora.

Muestra	E_G (µg C/g m)	Contribución (%) PE	AZD	DCP	Otros
Granza de LDPE	*3.70*	100.00	-	-	-
B164 P4	*104.11*	3.76	76.59	19.20	0.45

El valor de emisión obtenido para la granza es muy inferior al valor de la emisión de la espuma, lo que vuelve a ratificar que las principales contribuciones a la emisión dependen de otros ingredientes de la formulación, en este caso el agente de espumado y el de entrecruzamiento (AZD y DCP).

5.5.2.2. Diferencias a través del Proceso de Espumado: preforma – preespuma - espuma:

A lo largo del proceso de moldeo por compresión, el material va pasando por sucesivas fases (preforma, preespuma y bloque final) en las que los agentes aditivados producen las diferentes reacciones térmicas, ya explicadas anteriormente, que dan lugar a los correspondientes productos de descomposición. De cara a disponer de una mayor comprensión de los fenómenos involucrados, es interesante analizar las diferencias en emisión de estos tres tipos de materiales.

En la Figura 5.5.10 se ilustran una imagen ampliada en la región del cromatograma de interés. Los descensos obtenidos en el cromatograma de las muestras, ocurren conforme se pasa de la preforma a la preespuma y de esta a la espuma final. Una vez formada la preespuma se produce una caída importante de los restos de formamida y acetofenona. Sin embargo, el mayor descenso se produce al finalizar el espumado en los restos de α-metilestireno y formamida, siendo la contribución de esta última casi insignificante (descenso aproximado del 92%). El pico del α-metilestireno era el más intenso de todo el cromatograma y no había sufrido descenso alguno al finalizar la primera expansión, sin embargo al finalizar el proceso de espumado su intensidad se reduce una tercera parte, aproximadamente.

Por tanto, en el proceso de fabricación de moldeo por compresión, a medida que se superan las sucesivas etapas del espumado, se reduce la emisión de volátiles. Esto es debido a los diferentes calentamientos que sufre la muestra de forma paulatina, provocando sucesivas liberaciones de volátiles que reducen su proporción total en la espuma final.

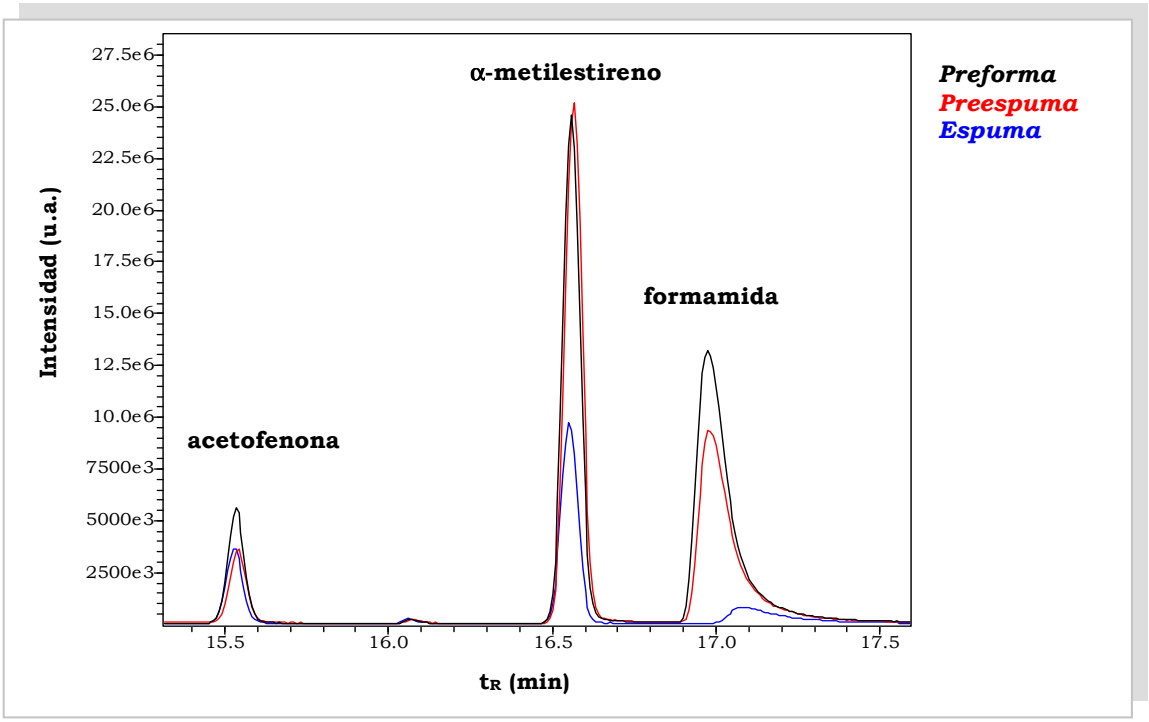


Figura 5.5.10. Zoom del cromatograma de obtenido para preforma, preespuma y espuma entre t_R= 15 – 18 min.

Vistas las diferencias en los cromatogramas originales es posible evaluar la emisión total según la ecuación (5.1). Del mismo modo que en el gráfico anterior, se podrá observar un marcado descenso de los volátiles emitidos, tanto en el seguimiento de la muestra cuando esta permanece en forma de bloque (Figura 5.5.11.a) como en el caso de que la espuma sea rebanada (Figura 5.5.11.b). En ambas figuras, se han comparado zonas de la espuma pertenecientes a planchas exteriores, plancha 1, con zonas intermedias, plancha 4; así como la comparación de esos valores con el resultado de ensayar esos mismos materiales en semanas posteriores con el objetivo de observar si el decrecimiento del valor de la emisión presenta alguna tendencia.

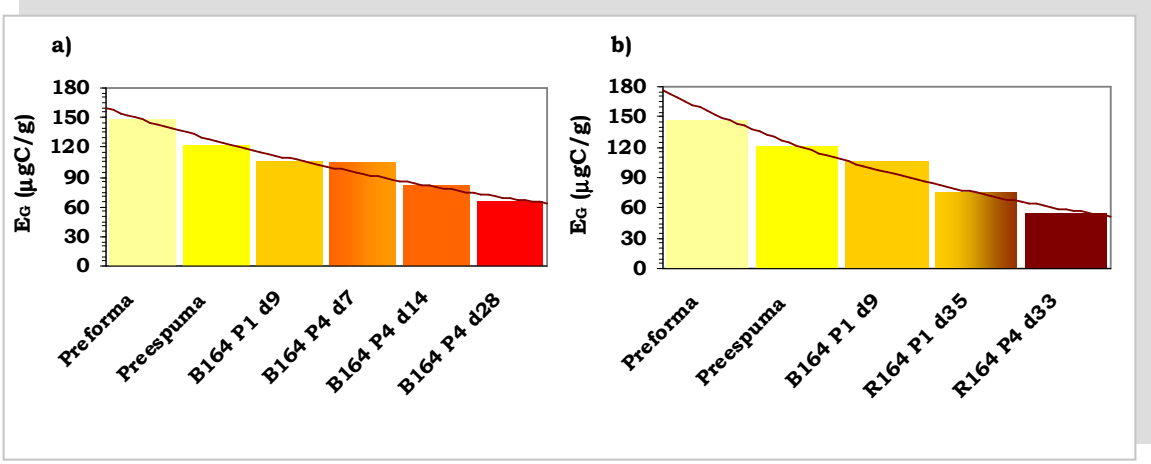


Figura 5.5.11. Evaluación de E_G de una muestra en a) Bloque y b) Comparación con una muestra sometida a rebanado (línea de ajuste exponencial).

Observando la figura anterior se pueden extraer varias conclusiones que serán analizadas en apartados posteriores con mayor profundidad. El valor de la emisión mediante el análisis cromatográfico, E_G, disminuye en el transcurso del proceso de espumado (preforma-preespuma-espuma). Además, también se observa una disminución con el tiempo posterior transcurrido hasta el análisis de un mismo tipo de muestra. A su vez, el descenso es mayor si la muestra se encuentra rebanada que si se analiza en forma de bloque. Por último, las planchas intermedias (P4) presentan valores ligeramente inferiores que las planchas situadas en zonas externas del bloque (P1).

5.5.2.3. Diferencias entre Materiales obtenidos mediante Diferentes Procesos de Espumado:

En la Tabla 2.1.1 del Capítulo 2, se presentaba un diagrama resumen de las diferentes tecnologías existentes para la fabricación de espumas de poliolefina reticulada. En este apartado, se van a analizar las diferencias en los resultados de muestras espumadas por medio de moldeo por compresión con dos de los procesos presentados, éstos son:

- El espumado por lotes por medio de disolución de nitrógeno gas y reticulado químico por medio de DCP. Estas espumas fueron fabricadas sin agente espumante químico por Zotefoams Plc. (Croydon, UK).
- El espumado semicontinuo con AZD como agente espumante y reticulado físico, es decir, sin la adición de DCP. Estas espumas fueron fabricadas por Sekisui Alveo (Roermon, Holanda).

A continuación, se analizarán los resultados del análisis por medio del test de GC/MS y del test de fogging en muestras de estos tres procesos, eligiendo siempre muestras de características en densidad similares:

A. Resultados del Test de GC/MS.

En la Figura 5.5.12.a se puede ver el valor de la emisión total para espumas procedentes de los tres procesos de espumado. La espuma de de Sekisui Alveo, TA 3004, a pesar de tener AZD en su formulación y por tanto, los picos correspondientes a este agente en su cromatograma, tiene un valor de E_G casi cuatro veces inferior que la espuma fabricada por Microcel. La espuma LD 33, fabricada por Zotefoams, presenta la proporción más baja de emisión, pues su proceso no contiene AZD pero si DCP, del que quedan restos poco representativos en su cromatograma. Ambas empresas comercializan estos materiales recalcando las bajas emisiones de sus productos (TA3004 y LD33), hecho que se verifica mediante este análisis. Es necesario añadir que

en ambas muestras había transcurrido más de un año desde la finalización del proceso de fabricación hasta el análisis.

Para ver el efecto del tiempo de fabricación en el descenso de los volátiles de la AZD, en la Figura 5.5.12.b, se muestra el resultado de una muestra de Sekisui Alveo de reciente fabricación y de mayor densidad, NE1008, con la analizada anteriormente. El decrecimiento en el valor de E_G es del 50%. Por otro lado, la espuma NE1008 ha sido fabricada mediante el proceso de horizontal y TA3004 en expansión vertical, tal y como se expuso en el apartado 2.1.1.2.C del Capítulo 2.

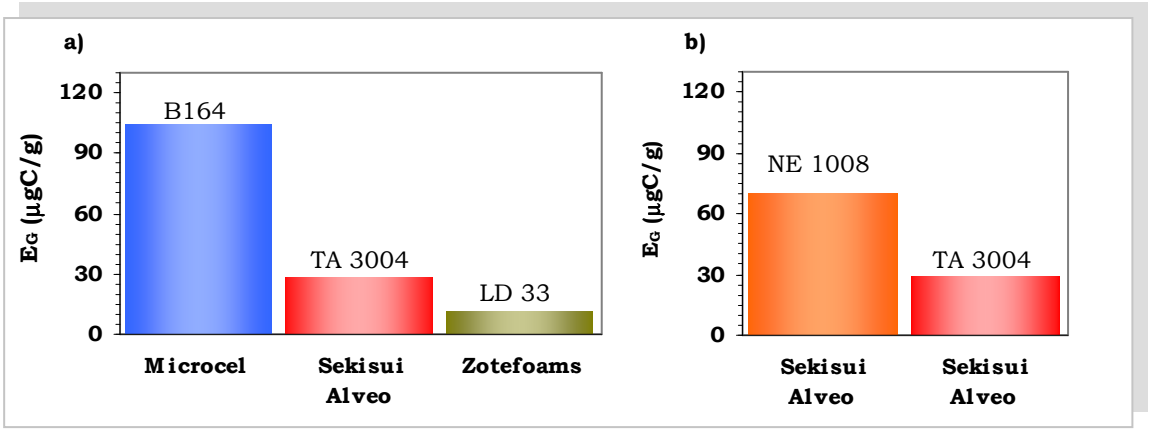


Figura 5.5.12. Evaluación de E_G para a) Muestras de diferentes procesos y b) Muestras de Sekisui Alveo en diferentes configuraciones y tiempos desde fabricación.

B. Resultados del Test de Fogging.

Aplicando las condiciones de ensayo del test de fogging descritas en el apartado 5.4.2.2 y usando la ecuación (5.2) es posible obtener de manera directa los depósitos condensables de fogging en mg de cualquier tipo de muestra. En la Figura 5.5.13 se puede ver la variación en el valor del fogging en función del proceso de espumado utilizado.

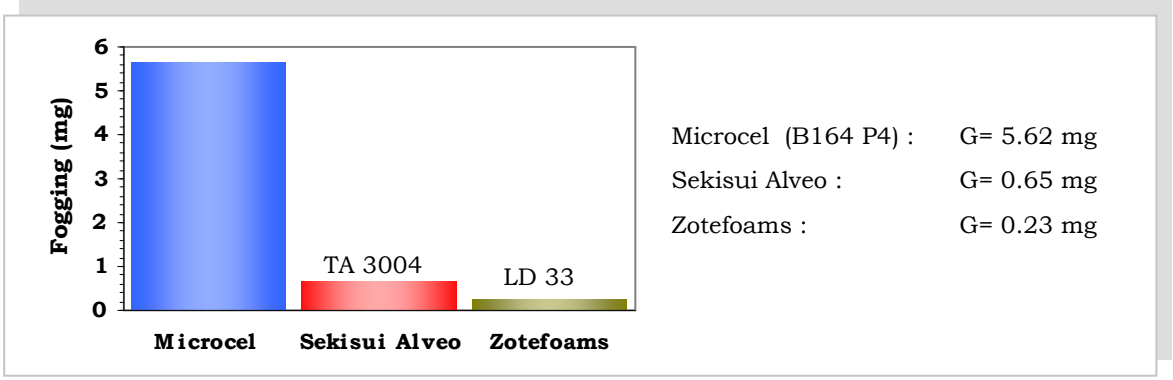


Figura 5.5.13. Resultados de fogging de la muestra estándar comparadas con muestras resultantes de otros procesos de espumado.

Al igual que en el caso del análisis cromatográfico, la muestra de Microcel presenta un valor sustancialmente mayor que el resto de espumas analizadas. La muestra de Sekisui Alveo tiene un valor de fogging un 90% menor, y más aún, la espuma de Zotefoams disminuyendo en un factor tres el valor de ésta última. Además de las diferencias existentes debidas al proceso de espumado, en la disminución del contenido de volátiles se encuentra sumado otro factor, pues las muestras de Alveo y Zotefoams se encontraban inicialmente en forma de plancha y la muestra de Microcel en forma de bloque hasta análisis. El efecto de la ventilación en la forma original de la muestra también actúa de forma determinante en la disminución de depósitos condensados por fogging, hecho que se analizará con más detalle posteriormente.

En conclusión, los resultados ilustrados en las Figuras 5.5.12 y 5.5.13, para los test de GC/MS y fogging, presentan diferencias similares entre las muestras de diferentes procesos de espumado. El nivel de decrecimiento es similar en ambos tipos de ensayo, lo que parece indicar que los factores globales de emisión que miden ambas técnicas experimentales son similares.

5.5.2.4. Diferencias debidas al Corte de las Muestras: Rebanado o Bloque:

En la Figura 5.3.3 se esquematizaba el proceso de transformado que puede sufrir un bloque de espuma, bien podía permanecer en forma de bloque, o bien podía rebanarse en cierto número de planchas para aplicaciones posteriores. El hecho de aplicar el rebanado en el mismo momento de finalización del proceso de espumado, hace que existan en la espuma unas mejores condiciones de ventilación. Esta ventilación favorecerá la emisión de mayor número de volátiles al exterior.

Mediante las dos técnicas de análisis, GC/MS y fogging, se evaluará a continuación este posible efecto en planchas intermedias (P4 y P5) de la muestra estándar, así como las disminuciones obtenidas por esta configuración en el transcurso de varias semanas desde el final del proceso de fabricación.

A. Resultados del Test de GC/MS.

En la Figura 5.5.14.a se ilustra el valor de emisión en dos muestras de espuma estándar, una en bloque y otra en rebanado. El valor total de emisión de volátiles debido a la configuración de la muestra es un 14% inferior en la muestra que se encuentra rebanada comparada con la espuma en configuración de bloque.

En la Figura 5.5.14.b se presentan los resultados iniciales comparados con los valores obtenidos en el transcurso de las tres semanas siguientes al primer análisis, una vez concluido el proceso de fabricación. El descenso en la emisión de volátiles, no

sólo se mantiene a lo largo del transcurso del tiempo desde fabricación, sino que la diferencia que mantienen ambas muestras, bloque y rebanado, es similar. Este doble efecto será analizado con más detalle posteriormente.

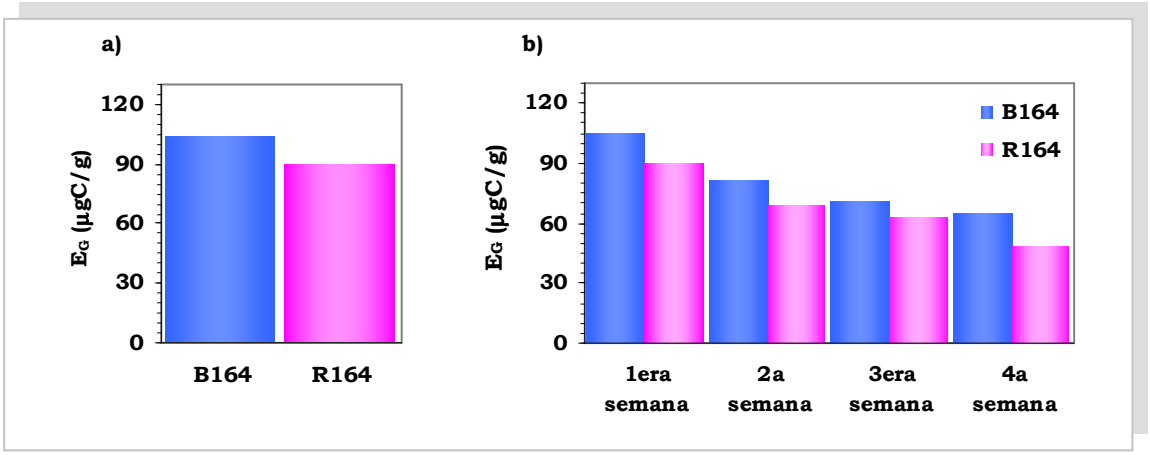


Figura 5.5.14. Resultados de E_G en a) Espuma estándar rebanadas y bloque, y b) Comparación de espumas en bloque y rebanadas con el transcurso del tiempo desde fabricación.

B. Resultados del Test de Fogging.

Análogamente al gráfico anterior, se comparan a continuación los resultados del test de fogging para la muestra estándar en rebanado y bloque. En este caso, el descenso en el depósito condensado es del 13% (Figura 5.5.15.a) al pasar de muestra en configuración de bloque a la espuma rebanada, es decir, del test de fogging y del test de GC/MS presentan el mismo descenso relativo.

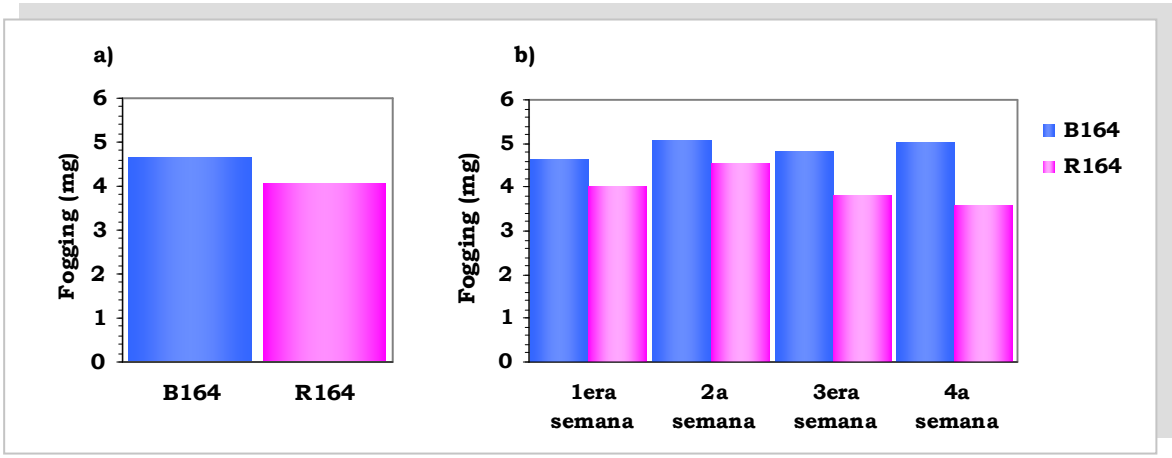


Figura 5.5.15. Resultados del test de fogging para a) Espuma estándar rebanada y bloque, y b) Comparación de espumas en bloque y rebanado con el transcurso del tiempo desde fabricación.

En la Figura 5.5.15.b se comparan los resultados a través de las semanas posteriores a la finalización del proceso de espumado. Al contrario de lo que ocurría en el análisis cromatográfico, en el test de fogging no se aprecia descenso con el tiempo desde fabricación, sino que los resultados se mantienen en torno a valores constantes,

4.88 mg para la espuma estándar en bloque y 3.98 mg para la rebanada. La razón de esta doble tendencia con el tiempo en ambas técnicas de análisis, GC/MS y fogging, se puede encontrar en las diferencias que existen en al análisis por ambos métodos. En la identificación espectroscópica de los residuos de fogging se encontraron restos de los agentes de espumado y reticulado que no aparecen en el espectro de una espuma estándar. Por otro lado, desde el punto de vista teórico, el ensayo de fogging recoge compuestos sólidos que se depositan en la lámina de aluminio, mientras que el test de GC/MS analiza de manera completa todos los residuos incluyendo los de mayor volatilidad (compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles).

Por último, la diferencia entre muestras rebanadas y en bloque si se conserva a través de todos los ensayos presentados en valores que van del 13 al 29%.

5.5.2.5. Efecto del Número de Plancha de Espuma:

El modo en el que se realiza la expansión en el proceso de moldeo por compresión determina fuertemente muchas de las propiedades de las espumas con las que se trabaja en este capítulo [5, 9].

La explicación de esta hecho se encuentra en la etapa final del proceso de espumado. Mientras que las partes superiores e inferiores de un bloque de espuma se encuentran en la última fase de expansión en contacto con el molde y por tanto, su expansión está limitada por él, el material del centro del bloque no se ve sometido a estas limitaciones y se expande en mayor medida. Además, el material que entra en contacto con las paredes del molde tiene una temperatura inferior que la zona interna, debido a la fuerte reacción exotérmica del agente espumante utilizado.

Parámetros como la densidad, el tamaño de los poros e incluso su forma, se verán fuertemente afectados por el proceso de espumado. En muchas ocasiones, la tendencia del parámetro analizado es parabólica con el número de plancha, como se puede ver en la Figura 5.5.16, en la que se representa la densidad de una muestra de espuma estándar para cada una de las planchas del bloque de espuma. Para una mejor caracterización de las planchas situadas en los extremos del bloque, P1 y P8, éstas se han cortado nuevamente en varias rebanadas en la dirección del espesor para medir su densidad con mayor detalle (puntos triangulares del gráfico).

En la Figura 5.5.16 se observa que la tendencia parabólica no es simétrica a las planchas intermedias del bloque (P4 y P5), la razón de esta asimetría se encuentra en la eliminación de la piel del bloque, cuyo espesor era mayor en la plancha inferior 8 que en la plancha superior 1, 6 y 2 mm, respectivamente, por ellos los valores de las planchas inferiores presentan resultados más bajos.

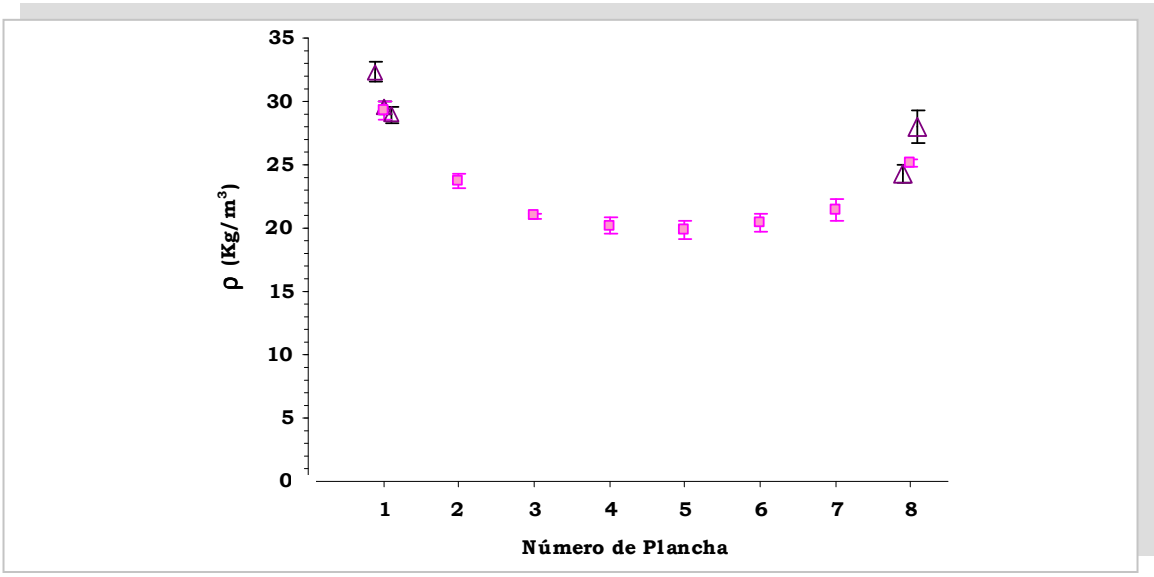


Figura 5.5.16. Variación de la densidad con el número de plancha.

Es bien conocido que la densidad tiene repercusión sobre muchas de las propiedades de un material celular [22-25]. Por esta razón, es el objetivo de esta sección analizar si estas diferencias entre distintas zonas del bloque en la dirección del espesor se extienden también a la cantidad de volátiles encontrados por GC/MS y al depósito condensable del test de fogging. A continuación, se analizarán los resultados de la espuma estándar en bloque y rebanado en planchas intermedias y extremas, comparando también con el efecto del tiempo transcurrido desde la finalización del proceso de espumado.

A. Resultados del Test de GC/MS.

Para comparar los resultados entre planchas intermedias y extremas, P4 y P1, respectivamente, se elegirán muestras de espuma estándar ensayadas en días próximos, debido a que se ha comprobado anteriormente que este es un parámetro que tiene repercusión sobre los resultados de emisión. En la Figura 5.5.17, se representa el descenso de volátiles por medio del análisis cromatográfico, si se compara plancha 1 y plancha 4, en una muestra en bloque y en otra de rebanado.

A la vista de la Figura 5.5.17.a, se puede concluir que el descenso en el número de volátiles en el caso de la muestra en bloque es mínimo en los primeros días de ensayo (tan sólo alcanza el 2%), mientras que en la muestra rebanada, Figura 5.5.17.b, esta disminución es mucho mayor, alcanzando el 26 % (plancha 1 frente a plancha 4).

Por tanto, el hecho de rebanar la muestra afecta en mayor medida a las diferencias entre planchas, pues favorece la salida de volátiles hacia el exterior de la espuma.

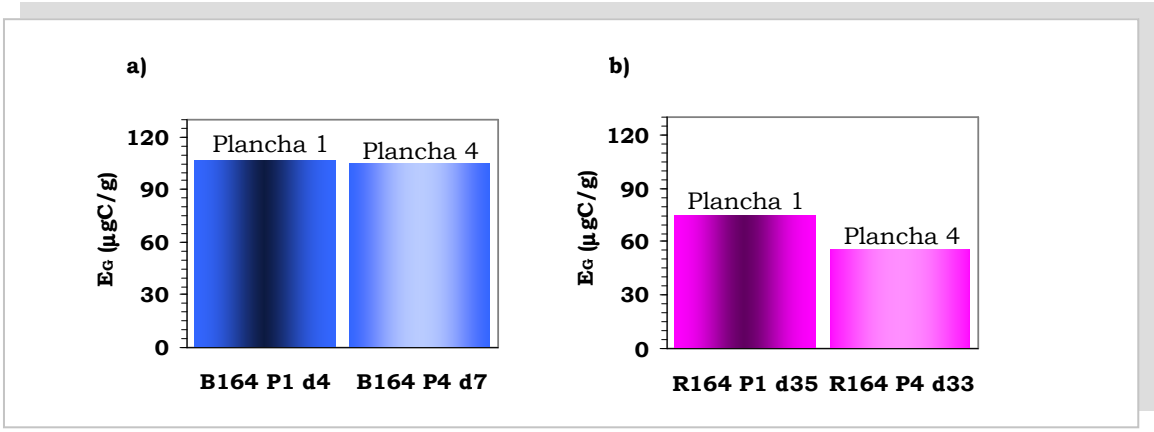


Figura 5.5.17. Resultados de GC/MS para a) Muestra en bloque y b) Muestra rebanada, según el número de plancha.

B. Resultados del Test de Fogging.

En la Figura 5.5.18 se ilustran los resultados del test de fogging para las planchas 1 y 4 de la muestra estándar en bloque y rebanado. Se han elegido resultados medidos uno y cuatro meses tras la fabricación para evidenciar el hecho de que en la medida del fogging de la plancha 1 exista gran dispersión en el resultado y no se aprecia descenso con el tiempo, sino que se mantiene en torno a un valor constante. Sin embargo, en la plancha 4, situada en la región intermedia del bloque si se aprecia disminución con el tiempo de ensayo. Este hecho será analizado más adelante.

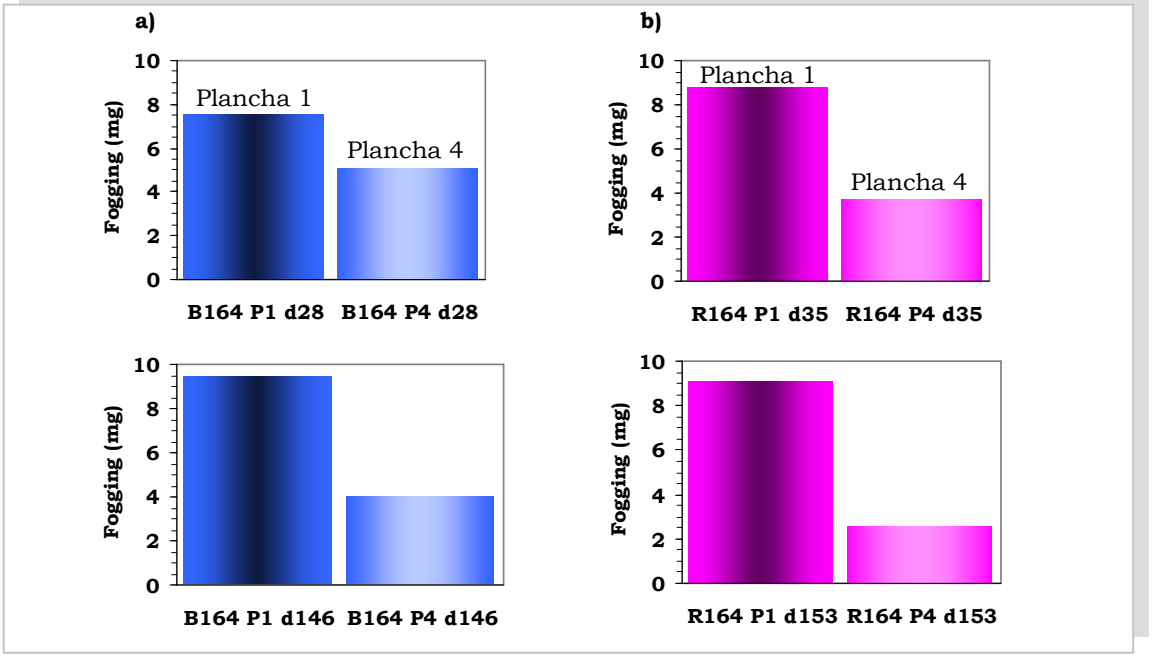


Figura 5.5.18. Resultados de fogging para a) La muestra en bloque y b) La muestra rebanada, según el número de plancha y el tiempo transcurrido desde la fabricación.

En cuanto a la diferencia del valor del fogging en función del número de plancha, para la muestra en bloque, la plancha 4 presenta una disminución de la parte condensable frente a la plancha 1, del 33 y 58%, según se analicen los resultados transcurridos 28 o 146 días, respectivamente. Para la muestra rebanada este descenso es mucho mayor. La plancha 4 contiene una proporción 58 y 72% menor que la plancha 1, en los días de ensayo 35 y 153, respectivamente.

En resumen, la cantidad medida de depósitos de fogging encontrado depende fuertemente del número de plancha analizada. Durante el proceso de espumado en la zona central del bloque se alcanzan temperaturas mucho mayores que en las planchas externas, esto da lugar a un mayor rendimiento del gas fruto de la reacción de la AZD, y por tanto a una menor proporción de residuos. El mismo efecto podría detectarse para el agente de reticulado. Por estas razones las planchas extremas (P1) presentan valores mucho mayores e irregulares. Esta diferencia en el valor de fogging dependiente del número de plancha es mucho mayor que la encontrada por medio del análisis de GC/MS.

5.5.2.6. Efecto de la Densidad en los bloques:

En el apartado anterior, se ha podido comprobar que la diferencia en densidad entre las planchas 1 y 4, debida al proceso de espumado de moldeo por compresión, es el origen de las diferencias en la emisión de volátiles en planchas exteriores y planchas intermedias de la espuma estándar. La plancha 1 acumula mayor número de restos del proceso, pues su expansión se ve limitada en mayor medida que la expansión de la plancha 4, lo que evidencia el mayor número de volátiles y depósitos condensables, tanto en el análisis cromatográfico, como en el ensayo de fogging, respectivamente. Como en el apartado anterior, el efecto de una mayor temperatura en el centro del bloque de espuma, hace que las reacciones de AZD y DCP sean mucho más efectivas y resulten en un menor contenido de residuos.

Estas tendencias con la densidad de la espuma estándar (Pe40) deberían poder trasladarse a los resultados de este mismo análisis pero realizado en muestras de diferente grado de expansión. Para ello, adicionalmente, se dispone de muestras espumadas mediante moldeo por compresión de forma estándar con diferentes grados de expansión (30, 20 y 15). El decrecimiento del grado de expansión es proporcional al aumento de la densidad, pasando de una densidad de 22 kg/m^3 en la espuma Pe40, a 61 kg/m^3 en la denominada Pe15. Por otro lado, en la fabricación de espumas de menor grado de expansión se requiere de una menor proporción de agente espumante, lo que en principio debería dar lugar a una disminución en la cantidad de volátiles debidos a la adición de azodicarbonamida (AZD).

A. Resultados del Test de GC/MS y Fogging.

En la Figura 5.5.19 se comparan los resultados de GC/MS y fogging de planchas intermedias de la muestra estándar (Pe 40) en días próximos a su fabricación, con los resultados obtenidos por ambas técnicas para los diferentes grados de expansión (Pe 30, 20 y 15, respectivamente), esta comparación también se realiza en función de la densidad en las figuras inferiores.

Como se puede ver, se produce un descenso de la emisión de volátiles a medida que aumenta la densidad de la espuma, esta tendencia es similar en las dos técnicas analizadas. La muestra Pe15 presenta un 34% menos de emisión de volátiles en la medida por cromatografía que la muestra Pe 40. En el caso de la medida de fogging, este descenso alcanza el 37%.

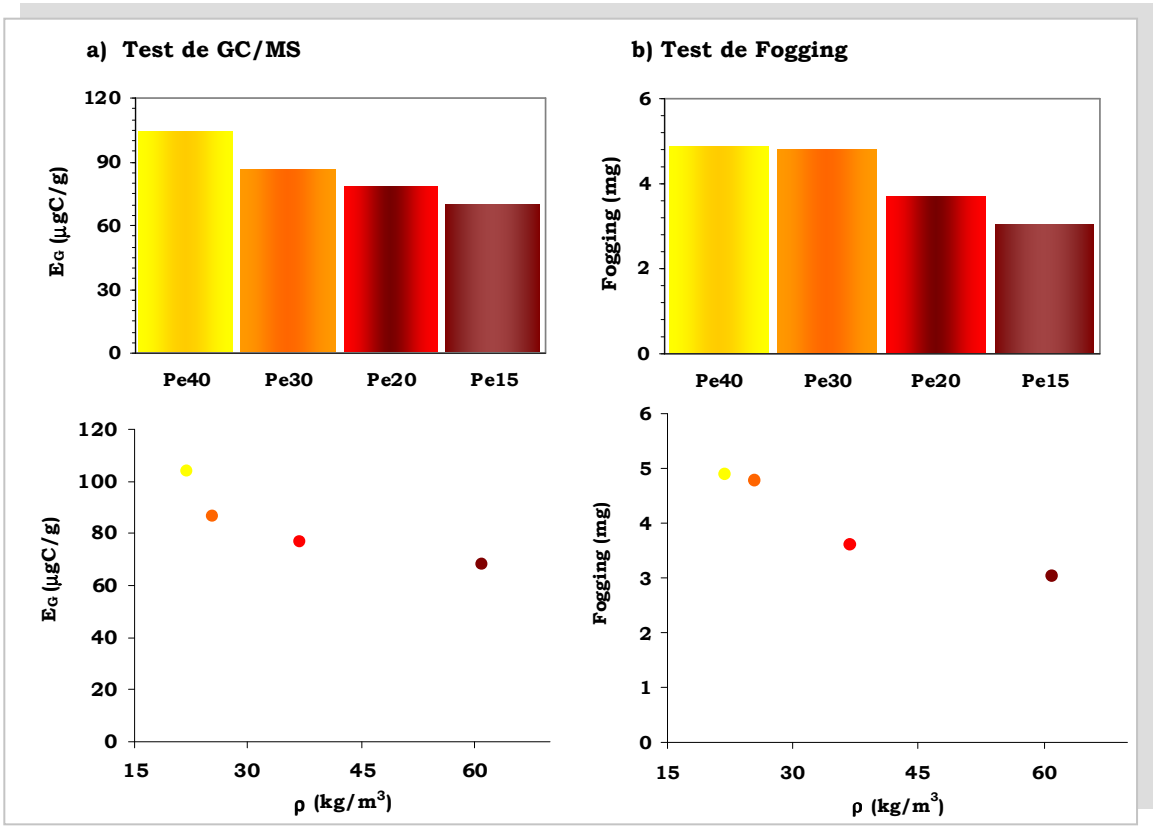


Figura 5.5.19. Resultados de a) GC/MS y b) Fogging para muestras estándar con diferente grado de expansión.

5.5.2.7. Resumen de Resultados de la Muestra Estándar:

Según la metodología de ensayo definida en la Figura 5.2.2, el estudio de los volátiles realizado hasta este punto puede resumirse en dos bloques independientes. Por un lado, se ha evaluado el material estándar y por otro el efecto que diversas

variables propias del proceso tienen en él. En la siguiente Tabla se resumen los resultados más relevantes encontrados hasta ahora en la muestra estándar.

Tabla 5.5.6. Resultados GC/MS y Fogging para la espuma estándar y su dependencia con los parámetros relativos al material bajo estudio.

Parámetro	*GC/MS*	*Fogging*
Espuma Estándar	Identificación de volátiles Contribución AZD, DCP, PE	Análisis IR para identificación
Diferencia plancha-espuma	E_G (plancha)<E_G (espuma) 96% reducción de volátiles	-
Diferencia proceso de espumado (moldeo por compresión)	E_G (espuma)<E_G (preespuma)<E_G (preforma)	-
Tipos de procesos de espumado	E_G (disolución N2)<E_G (semicontinuo)<E_G (moldeo por compresión)	G (disolución N2)<G (semicontinuo)<< G (moldeo por compresión)
Diferencias Bloque-Rebanado	E_G (rebanado)<E_G (bloque)	G (rebanado)<G (bloque)
Efecto del nº de plancha	E_G (P4)≤E_G (P1) Con el tiempo: E_G (P4)<E_G (P1)	G (P4)<G (P1) Con el tiempo: G (P4)≈G (P1)
Efecto de la Densidad	E_G decrece si aumenta densidad	G decrece si aumenta densidad
Efecto con el tiempo desde fabricación	E_G decrece con el tiempo	G toma valores variables con el tiempo

Por otro lado, en adelante se estudiarán las dependencias de los resultados con las *condiciones del proceso* de fabricación de las espumas, y por otro, la evolución con *otros parámetros* aplicados de forma posterior, como son los tratamientos térmicos o el termoconformado. De cada uno de estos análisis, como hasta ahora, podrán extraerse conclusiones individuales y, por último, de la evaluación conjunta de los resultados podrá resolverse el problema de las emisiones en espumas de poliolefina, así como su origen y la posible mejora y optimización de estos materiales.

5.5.3. Efecto de los Parámetros del Proceso de Espumado.

En este bloque se estudiará el efecto de algunos parámetros aplicados *in situ* durante el proceso de fabricación. El objetivo principal es investigar si con la modificación de las condiciones del proceso de espumado es posible la entrada en normativa de espumas fabricadas mediante moldeo por compresión, de forma que se

verifiquen los límites establecidos por la normativa vigente expuesta en la Figura 5.2.1 (E_G < 50 µg C/g M; G < 2 mg, N < 3).

El primer parámetro a modificar es la temperatura de espumado, tanto en la fase I como en la fase II, creando ciclos a temperaturas más elevadas en las prensas con el objetivo de disminuir la emisión de volátiles en los materiales resultantes. El segundo parámetro, que puede ser aplicado de forma conjunta con el anterior en algunas casos, es la ampliación del tiempo de espumado en fase II. Y por último, para disminuir aún más la cantidad de volátiles, y puesto que se ha identificado a la azodicarbonamida como uno de los principales responsables de alta emisión en espumas, se disminuirá la proporción de agente espumante para estudiar los efectos en la emisión por GC/MS y fogging de las espumas así fabricadas.

La aplicación de estos tres parámetros se realiza sobre cuatro muestras diferentes, que pueden estar en configuración de bloque o rebanado, y que serán comparadas con la espuma estándar (B164 o R164). En la Tabla 5.5.7 se resumen todas las muestras fabricadas, sus condiciones de espumado y nomenclatura.

Tabla 5.5.7. Espumas empleadas para el análisis de la condiciones del proceso de espumado.

Nomenclatura	*Tipo*	*%AZD*		*Fase I - - - Rampa - - - Fase II*		
Rebanado 164ºC, **R164**	PE40	22.5	Tiempo	60´	20´	60´
Bloque 164ºC, **B164**			Temperatura	146ºC	146-164ºC	164ºC
Rebanado 180ºC, **R180**	PE40	22.5	Tiempo	60´	20´	60´
Bloque 180ºC, **B180**			Temperatura	146ºC	146-180ºC	180ºC
Rebanado 200ºC, **R200**	PE40	22.5	Tiempo	60´	20´	35´
Bloque 200ºC, **B200**			Temperatura	170ºC	170-200ºC	200ºC
Rebanado 190ºC, **R190**	PE30	20.0	Tiempo	40´	30´	70´
			Temperatura	146ºC	146-190ºC	190ºC
Rebanado 200ºC, **R200**	PE40	20.0	Tiempo	60´	20´	60´
			Temperatura	165ºC	165-200ºC	200ºC

Dado que se ha comprobado que existe una mayor emisión en las planchas extremas, en dos de estas espumas fabricadas en condiciones especiales (configuración en rebanado, temperaturas y tiempos elevados, menor proporción de AZD en 20.0), se probó a rebanar distintas cantidades de piel en la plancha 1, desde los 5 mm del corte estándar hasta 11 mm de rebanado, para evaluar la cantidad de muestra que se debía descartar para la entrada en norma de los bloques. A estas últimas muestras, disponibles en dos densidades (Pe 40 y Pe 30), se les denomina "*muestra óptima de*

confirmación", representa entre todas las anteriores, las espumas fabricadas mediante moldeo por compresión con las características más adecuadas para una emisión de volátiles mínima.

En resumen, las temperaturas y los tiempos de espumado, así como las espumas a que dan lugar (Tabla 5.5.7), se muestran en la Figura 5.5.20. Todos estos parámetros y los resultados obtenidos se estudian a continuación.

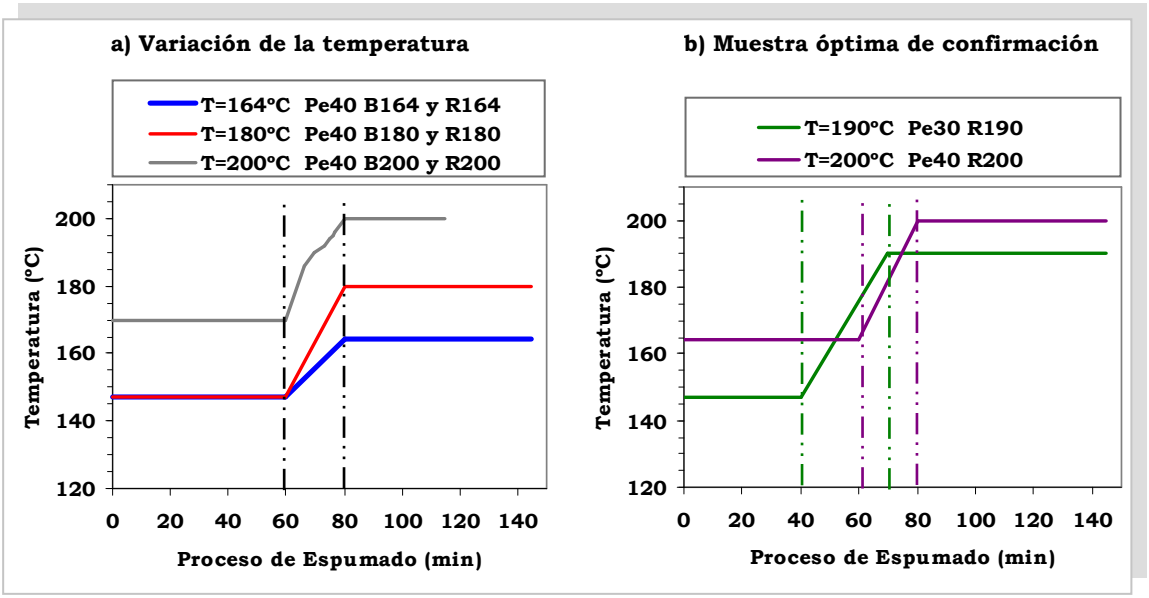


Figura 5.5.20. Ciclos térmicos empleados en la fabricación de las espumas estudiadas a) Variando la temperatura y el tiempo de fabricación y b) Además el contenido de AZD.

5.5.3.1. Efecto de la Temperatura en Fase II:

Como se ilustra en la Figura 5.5.20.a, es posible modificar las temperaturas máximas y los tiempos totales del proceso de moldeo por compresión. De esta forma, se obtendrán muestras con diferentes características a la muestra estándar (B164). Sin embargo, no siempre es posible mantener el proceso durante el mismo tiempo de espumado, pues las prensas están adecuadas al proceso de fabricación estándar. Al margen de las restricciones impuestas por el equipamiento disponible para la fabricación, existe una segunda limitación en la calidad de la espuma final. Ni la temperatura ni el tiempo elegidos deben ser lo suficientemente elevados, pues originarían degradación térmica en la espuma y por tanto, una pérdida de cualidades en las propiedades estructurales, mecánicas y térmicas.

La elección de una temperatura mayor de espumado en Fase II está relacionada con una mayor descomposición de algunos de los agentes aditivados al proceso, directamente relacionados con los productos de descomposición de los agentes de espumado, reticulado y con los elementos volátiles que producen. A continuación se

evalúan los resultados del test de GC/MS y fogging para muestras con distintas temperaturas de espumado.

A. Resultados del Test de GC/MS

En la Figura 5.5.21 se pueden ver las diferencias en la emisión en bloques y rebanados procesados a diferentes temperaturas, así como entre planchas intermedias y extremas. Los resultados mostrados fueron medidos transcurrido más de un mes del final de proceso de fabricación, con el fin de que este parámetro no tenga influencia en las tendencias mostradas (ver apartado 5.5.4.1).

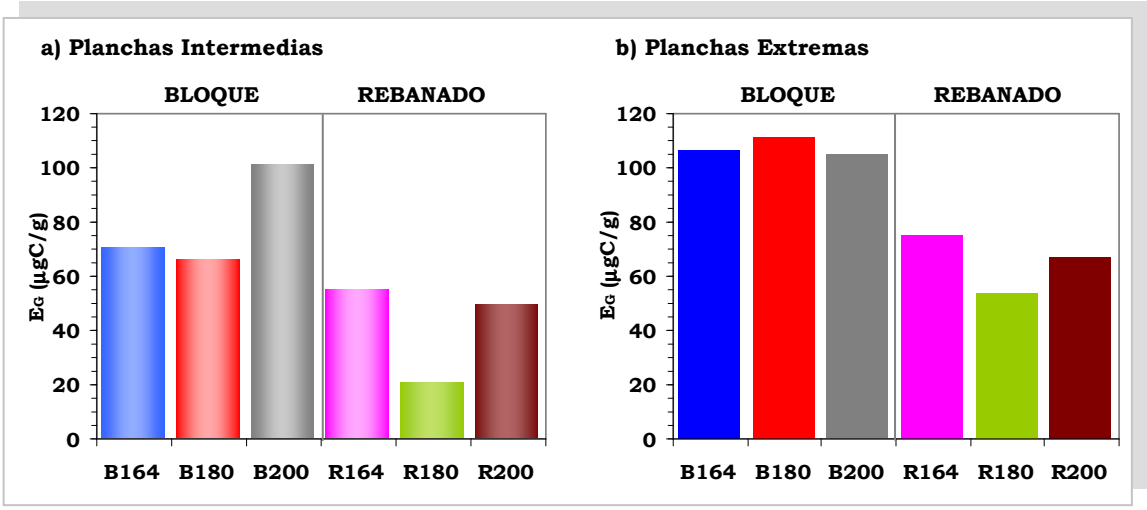


Figura 5.5.21. Resultados del test de GC/MS a diferentes temperaturas de espumado de espumas en bloque y rebanado en: a) Planchas intermedias y b) Planchas extremas.

En planchas intermedias, la diferencia entre procesar a 164 y 180ºC reduce la emisión de volátiles bajo el test de GC/MS. Esta disminución es máxima en el caso de la muestra R180, que alcanza un valor un 62% inferior comparada con la espuma R164. En la plancha 1 esta misma muestra no supera el 29% de disminución de volátiles. En la muestra en bloque los resultados aparecen igualados. Hay que tener en cuenta que la duración del proceso de espumado es 25 min superior en las muestras fabricadas a 164 y 180ºC, que en la muestra procesada a 200ºC. Este hecho tiene gran influencia en los resultados, pese al gran aumento de temperatura, no se aprecia disminución de volátiles, sino que los valores se sitúan más o menos en el mismo rango que la muestra estándar, con la excepción de la plancha intermedia del B200 que alcanza un valor anómalo notablemente superior.

En resumen, la muestra fabricada a 180ºC presenta características de emisión inferiores a la muestra estándar, sus resultados son cercanos a los marcados para la entrada en normativa de estos materiales. Ambas muestras se espumaron durante el mismo período de tiempo. La muestra procesada a 200ºC no sigue esta tendencia, la

explicación parece estar relacionada con la disminución del tiempo de espumado. Este tiempo no es suficiente para alcanzar los resultados de la espuma fabricada a 180ºC, pese al aumento de temperatura.

B. Resultados del Test de Fogging.

En la Figura 5.5.22 se ilustran los resultados para las tres temperaturas de procesado, 164, 180 y 200 ºC, tanto en espumas en configuración de bloque como rebanadas, en regiones de análisis correspondientes a planchas intermedias o extremas.

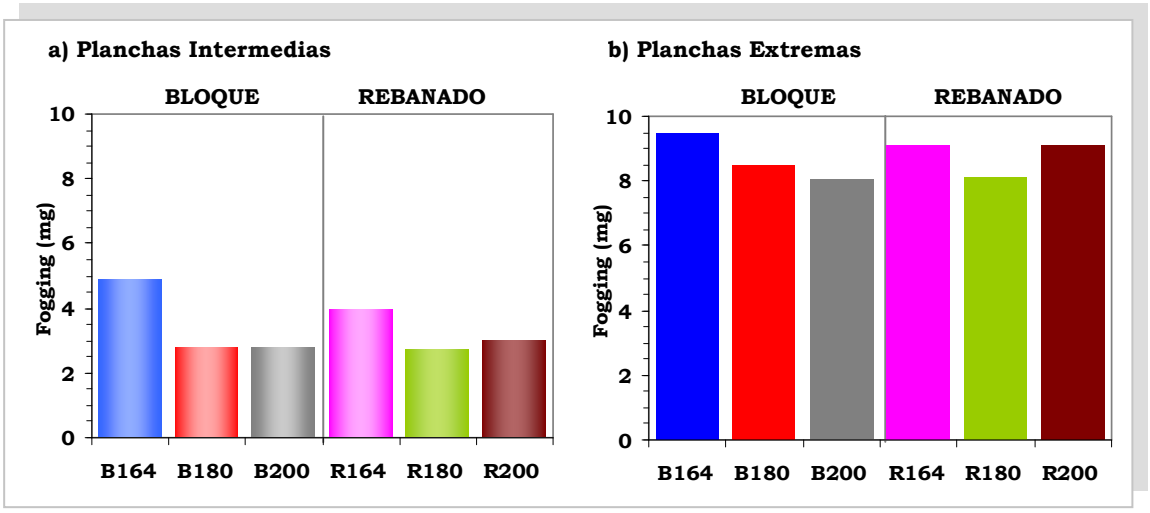


Figura 5.5.22. Resultados del test de fogging a diferentes temperaturas de espumado de espumas en bloque y rebanado en: a) Planchas intermedias y b) Planchas extremas.

En la medida de fogging, el hecho de incrementar la temperatura en fase II de 164 a 180ºC disminuye los resultados del depósito condensado en todos los casos. En muestras de planchas intermedias se producen descensos del 44 y 31% para bloques y rebanados, respectivamente. Esta misma tendencia se mantiene en los resultados de las planchas extremas (P1), aunque la disminución es menor, 10 y 11% para bloques y rebanados, respectivamente.

Al igual que en la medida del test de GC/MS, el incremento de temperatura a 200ºC en fase II no repercute en la disminución de los resultados del test de fogging esperada, sino que todos los valores se encuentran muy cercanos a los obtenidos para las muestras B180 y R180. Nuevamente el tiempo de espumado en fase II a 200ºC no parece ser suficiente para la disminución de la emisión de volátiles. El efecto que el tiempo de espumado tiene sobre los resultados de emisión se evalúa en el siguiente apartado.

5.5.3.2. Efecto del Tiempo de Proceso de Espumado:

Como se ha visto en el apartado anterior el hecho de aumentar la temperatura de 180 a 200ºC no tienen un efecto significativo en la disminución del resultado bajo los test de GC/MS y fogging. Existe por tanto, un efecto acoplado con el tiempo de espumado en fase II. Se presentan a continuación dos ejemplos de la influencia de este parámetro en dos grupos diferentes de muestras. Se analizarán primero los resultados de los dos test comparando espumas en las que se ha variado el tiempo de espumado y la temperatura de procesado (Figura 5.5.20.a). Y en segundo lugar, espumas procesadas a 200 ºC con distintos tiempos de proceso en las que adicionalmente se ha variado el contenido de azodicarbonamida (Figura 5.5.20.a y b).

A. Efecto conjunto del tiempo y la temperatura de procesado:

i) Resultados del Test de GC/MS.

En la Figura 5.5.23 se representan de nuevo los resultados para planchas intermedias del test de GC/MS para evaluar el porcentaje de aumento en la emisión. Las diferencias en el proceso son: Para B y R180 la fase I tiene una duración de 60 min a 146ºC y la rampa térmica y el mantenimiento de 180ºC en fase II se extiende durante 80 min en total; mientras que para B y R200 la fase I se realiza a 170ºC y la rampa térmica y el mantenimiento en fase II tiene una duración total de 55 min.

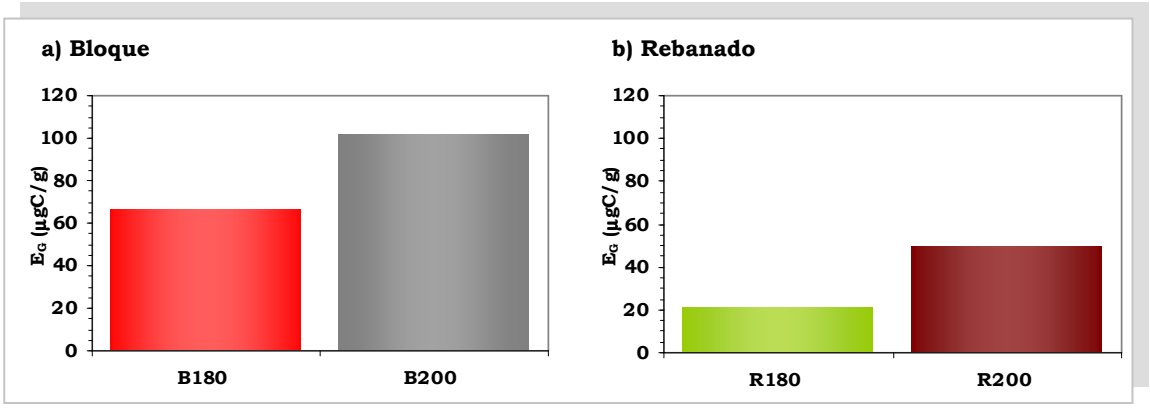


Figura 5.5.23. Resultados del test de GC/MS en planchas intermedias con diferentes tiempos y temperaturas de espumado en: a) Bloque y b) Rebanado.

A temperaturas de espumado en fase II de 200ºC, los resultados de GC/MS son un 35 y 58% superiores que para el caso de temperatura en fase II de 180ºC, en bloque y rebanado, respectivamente. Por tanto, el efecto del aumento de las temperaturas de proceso no tiene efecto sobre la disminución de volátiles si este parámetro no viene acompañado por tiempos en fase II de aproximadamente 80 min. Por otro lado, el hecho de aumentar la temperatura en fase I a 170ºC para las espumas B y R200, comparado

con el valor estándar de 146ºC para B180 y R180, no tiene efecto en la disminución de volátiles.

ii) Resultados del Test de Fogging.

Análogamente, en la Figura 5.5.24 se pueden ver los resultados del test de fogging para las mismas muestras de planchas intermedias variando el tiempo y la temperatura de espumado. En este caso, el efecto de ambos parámetros tiene menor incidencia en los resultados del test de fogging que en el test de GC/MS. En concreto, a temperatura de espumado en fase II de 200ºC, los resultados son un 2 y 10% superiores que para el caso de temperatura 180ºC, en bloque y rebanado, respectivamente.

En resumen, ni la variación de la temperatura en fase I (146 a 170ºC), ni la temperatura en fase II (180 a 200ºC), ni el tiempo total de permanencia en fase II (80 a 55 min) tiene efecto sobre los resultados del test de fogging en espumas rebanadas o en bloque.

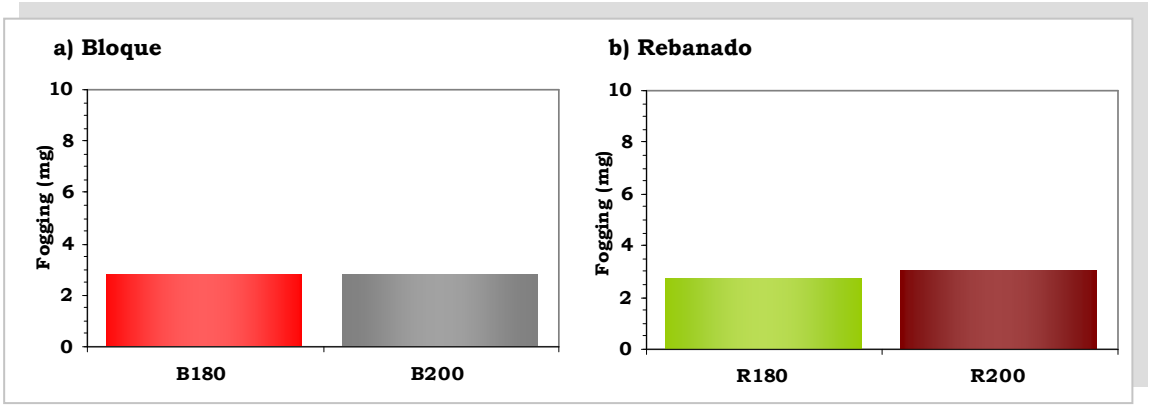


Figura 5.5.24. Resultados del test de fogging en planchas intermedias con diferentes tiempos y temperaturas de espumado en: a) Bloque y b) Rebanado.

B. Efecto conjunto del tiempo de procesado y el contenido de agente espumante:

i) Resultados del Test de GC/MS.

En la Tabla 5.5.7 y en la Figura 5.5.20 se puede observar que existen dos muestras espumadas en fase II a 200ºC en configuración rebanado, en la que se han variado dos parámetros: el tiempo de espumado en segunda fase y el contenido de azodicarbonamida (*muestra óptima de confirmación*). En concreto, la variación del tiempo total de procesado en fase II es aumentada de 55 (20+35) a 80 (20+60) minutos y el contenido de agente espumante se ha disminuido en la llamada muestra óptima de confirmación de 22.5 a 20.0 por cada 100 partes de polímero base, lo que representa

un 11% de disminución de AZD. Ambas muestras corresponden a grados de expansión 40 (Pe40) y rampas térmicas en fase II de duración 20 min.

En la Figura 5.5.25 se ilustran los resultados de la emisión de volátiles para planchas intermedias (P4) y extremas (P1) de las dos muestras anteriores. La disminución en el valor de E_G, fruto de la suma de los efectos aplicados en muestras rebanadas supera el 57% en ambos casos.

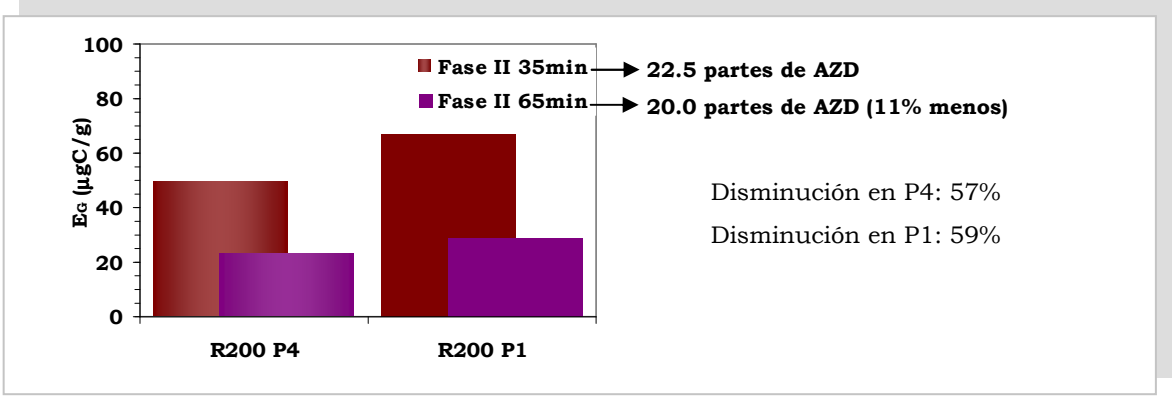


Figura 5.5.25. Resultados del test de GC/MS con diferentes tiempos de espumado en fase II y contenido de AZD en muestras de Pe 40 R200.

ii) Resultados del Test de Fogging.

En la Figura 5.5.26 se ilustran los resultados del depósito de fogging medido para planchas intermedias (P4) y extremas (P1) de las dos muestras descritas en el apartado anterior. La disminución debida a la ampliación del tiempo de espumado y la disminución en el contenido de AZD es, en este caso, mucho menor que en el caso del test de GC/MS. Los valores resultantes son el 6 y 2% inferiores para el caso de la muestra con características mejoradas en P4 y P1, respectivamente.

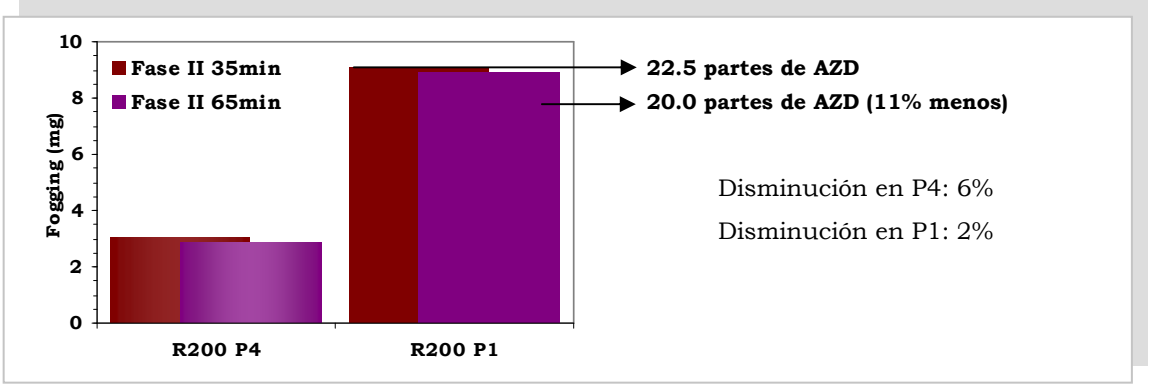


Figura 5.5.26. Resultados del test de fogging con diferentes tiempos de espumado en fase II y contenido de AZD en muestras de Pe 40 R200

Esta disminución no es suficiente para alcanzar los valores permitidos por la normativa de fogging (G < 2mg), mediante la modificación del contenido de agente espumante, el aumento de la temperatura y el tiempo de permanencia en fase II.

5.5.3.3. Efecto del Contenido de Agente Espumante y del Espesor de Piel Rebanada:

Como se ha visto en los apartados anteriores, los parámetros que han mostrado mayor incidencia en la disminución del contenido de volátiles medido por las dos técnicas provienen de la actuación de varias variables de forma conjunta. Éstas son la disminución del porcentaje de AZD y la espumación en fase II a alta temperatura con una duración total de la fase de 80 minutos.

En el proceso de moldeo por compresión, espumas con menor densidad deben ser fabricadas con mayor contenido de agente espumante. Por esta razón, a la hora de fabricar la muestra óptima de confirmación (ver Figura 5.5.20.b) una vez evaluadas las dependencias de la emisión con los distintos parámetros se realizaron dos densidades distintas (Pe 30 y Pe 40) para analizar los resultados debidos a este efecto.

De forma adicional, y visto que la parte problemática en cuanto a la emisión de cualquier muestra de espuma son las planchas extremas, se determinó como siguiente punto en el desarrollo del proyecto la eliminación de un mayor espesor de piel (ver Figura 5.4.1). Por ello, se dispone de muestras de Pe 30 (R190) y Pe 40 (R200) en las que se han eliminado 5, 7, 9 y 11 mm de piel, respectivamente, siendo 5 mm el espesor de piel eliminada de manera estándar y 7, 9 y 11 mm los espesores elegidos para verificar este efecto.

A. Resultados del Test de GC/MS.

En la Figura 5.5.27 se pueden ver los resultados medidos el día 1 después de la fabricación de las dos muestras con menor contenido de AZD. Los valores mostrados corresponden a los distintos cortes de piel efectuados en la plancha 1. Además entre ambas espumas, al tener diferencia en densidad también existe un diferente contenido de agente espumante.

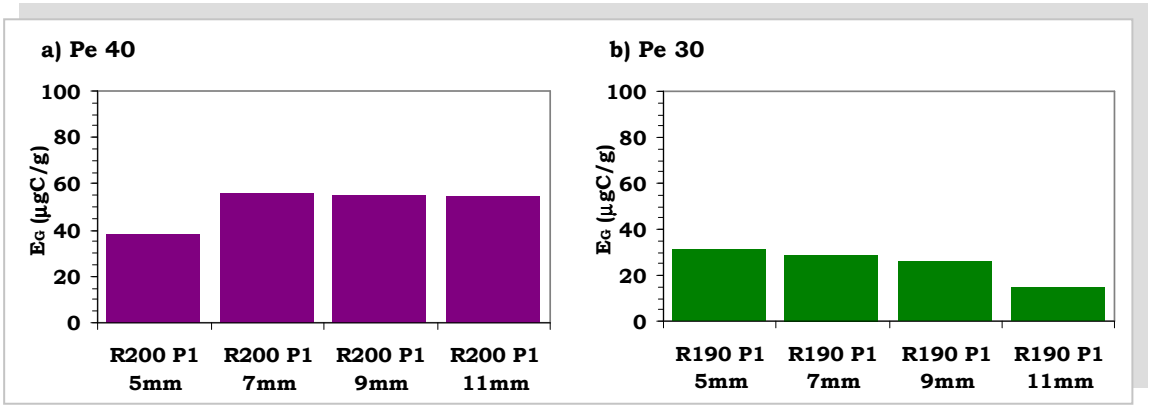


Figura 5.5.27. Resultados del test de GC/MS en la plancha 1 de muestras con menor contenido de AZD y diferente densidad: a) Pe 40 y b) Pe 30.

El primer resultado y más relevante, es que en ningún caso anterior se han obtenido valores de emisión tan bajos en la plancha extrema. Esto es debido a la disminución en el contenido de AZD en mayor medida que al aumento de la temperatura en fase II.

En segundo lugar, la muestra con mayor densidad, Pe 30, presenta valores inferiores de emisión que la muestra con mayor densidad y por tanto con mayor contenido de AZD (Pe 40).

Por último, se observa una disminución de la emisión de volátiles al aumentar el espesor de la piel eliminada y este efecto es mucho más notable y exponencial en la muestra Pe 30. La excepción de esta tendencia se encuentra en el resultado de R200 P1-5 mm, la explicación de este comportamiento se encuentra en que las muestras sin piel estaban apiladas unas sobre otras, siendo esta la situada en la zona superior. Sometida a ventilación y sin ningún obstáculo encima de ella el valor de emisión de esta muestra es inferior al resto de cortes de piel en el día 1 después de la fabricación.

Sin embargo, si transcurridos 25 días después de finalizar el proceso de fabricación se repite este análisis, las espumas con mayor corte en la piel presentarán la tendencia adecuada, como se puede observar en la Figura 5.5.28.a. De forma adicional, en la Figura 5.5.28.b se presentan los resultados en las diferentes planchas, de la extrema a la intermedia, 25 días después del procesado de la parte del rebanado a la que se le habían eliminado 5 mm de piel, el valor de E_G decae de nuevo con el número de plancha.

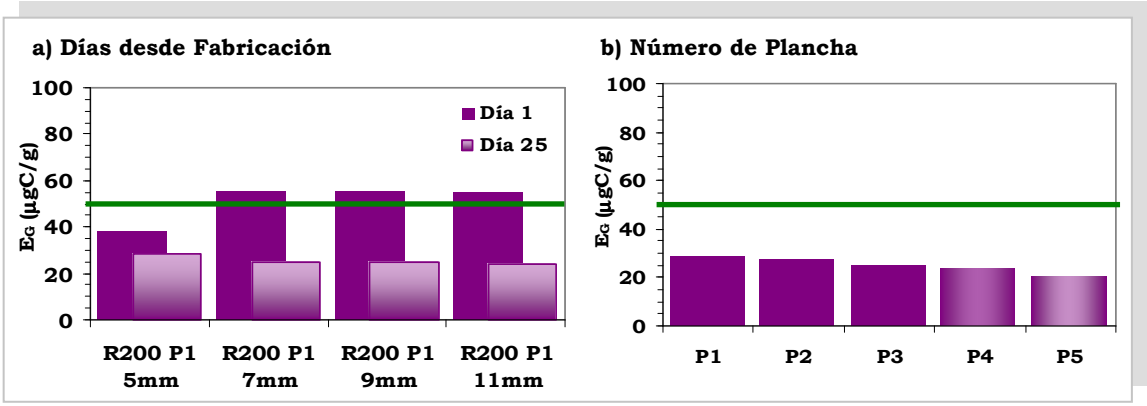


Figura 5.5.28. Resultados del test de GC/MS para Pe 40 R200 fabricada con menor contenido de AZD en: a) Días desde fabricación y b) Número de plancha.

El resultado más relevante, como marca la línea verde del gráfico anterior, es que toda la espuma fabricada en estas condiciones es apta para su uso en automoción, pues no supera en ningún caso los 50 µg C/g de muestra. Al efecto de la temperatura de espumado y a la disminución del contenido de agente espumante a 20.0 partes, se debe sumar un tercer parámetro. Éste es, el transcurso de un periodo de tiempo de al

menos tres semanas desde la fabricación de los bloques de espuma hasta su utilización para piezas en el interior de un automóvil.

B. Resultados del Test de Fogging.

En la Figura 5.5.29 se resumen los resultados del test de fogging para la muestra óptima de confirmación en las dos densidades disponibles y las diferentes planchas rebanadas. Estos valores corresponden a ensayos realizados entre la tercera y cuarta semana transcurrida después del fin del proceso de fabricación. Como se verá más adelante (apartado 5.5.4.1), en el test de fogging, el tiempo desde finalización del proceso de fabricación no es un parámetro clave en la disminución de la emisión de volátiles. Los depósitos de fogging obtenidos para la muestra Pe 30 son inferiores a la muestra con mayor contenido de AZD y menor densidad (Pe 40), en todas las planchas estudiadas.

Como ocurría en resultados anteriores, en el test de fogging, el depósito condensado en las planchas 1 (extremas) supera en un alto porcentaje al de las planchas 4 (intermedias). Este efecto siempre es superior a las diferencias encontradas mediante el análisis de GC/MS. Por otro lado, en ambas espumas existe un decaimiento exponencial conforme aumentamos el espesor del corte en la plancha 1, de 5 a 11 mm. Este descenso se mantiene hasta la plancha 4, esperándose un efecto simétrico hasta la Plancha 8.

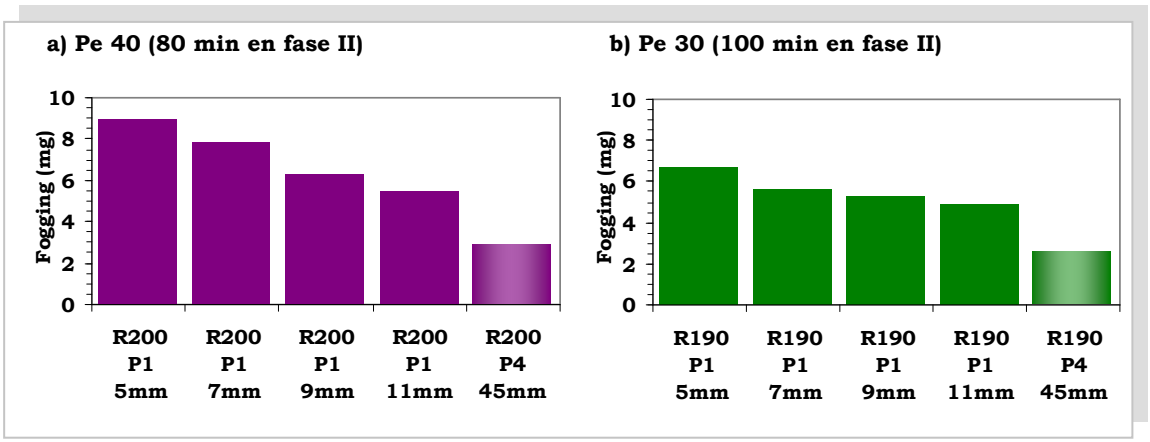


Figura 5.5.29. Resultados del test de fogging en muestras con menor contenido de AZD y diferente densidad: a) Pe 40 y b) Pe 30.

En la Figura 5.5.30 (a y b) se representa el depósito de fogging con respecto al espesor de la plancha en dimensiones reales y su ajuste exponencial para las espumas Pe 40 y Pe 30, situándose la plancha 4 en ambos casos a 45 mm aproximadamente de la piel. La caída exponencial de los resultados del test de fogging es mucho mayor en la espuma Pe 40.

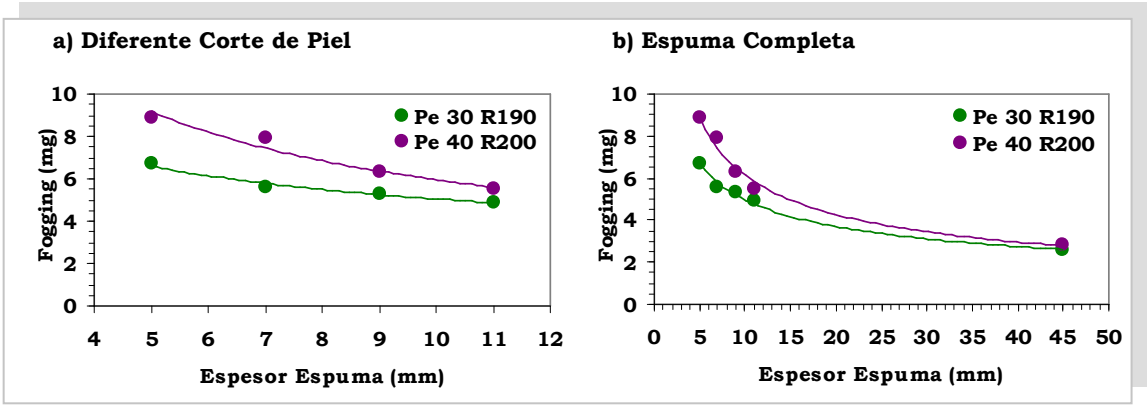


Figura 5.5.30. Resultados del test de fogging en muestras con menor contenido de AZD y diferente densidad en a) Diferentes localizaciones en el espesor de la plancha 1, b) Toda la espuma.

5.5.3.4. Efecto del Tipo de Expansión: Estándar o Libre.

En el apartado 2.1.1.2.B del Capítulo 2 se clasificaba la expansión de la espuma en dos etapas. En la última y segunda fase, esta expansión se realizaba a presión atmosférica dentro de las paredes de un molde caliente. Las dimensiones del molde son las que han adquirido todas las muestras estudiadas hasta ahora. Como caso particular, se dispone de una muestra de bloque estándar de grado de expansión 40, que ha sido expandida en esta última fase de forma libre, sin la limitación que infiere el molde sobre el espesor de la espuma.

Como se ha visto, la mayor parte de los residuos del proceso y por tanto, la mayor cantidad de volátiles, se localiza en las planchas extremas. Este resultado es inherente al proceso de espumado. Así, disponiendo de una muestra espumada en condiciones de "expansión libre", se pretende comparar los resultados de GC/MS y fogging en planchas intermedias y extremas con los de la espuma procesada en condiciones estándar. La temperatura de expansión en fase II en ambas muestras fue la misma, 164°C.

A. Resultados del Test de GC/MS.

En la Figura 5.5.31 se muestran los resultados del test de GC/MS aplicado a muestras con distinto tipo de expansión, restringida al molde o libre. En planchas intermedias los valores de E_G son muy similares, tan sólo se experimenta un descenso del 3%. Lógicamente, el hecho de expandir libremente un material debe afectar de forma más notable a las planchas extremas, pues son las que encuentran su crecimiento restringido por la presencia de las paredes del molde. Por esta razón, tanto

el agente espumante, como el de entrecruzamiento dejan más residuos en esta zona del bloque. Así, los valores de E_G en planchas extremas disminuyen hasta un 15% su emisión.

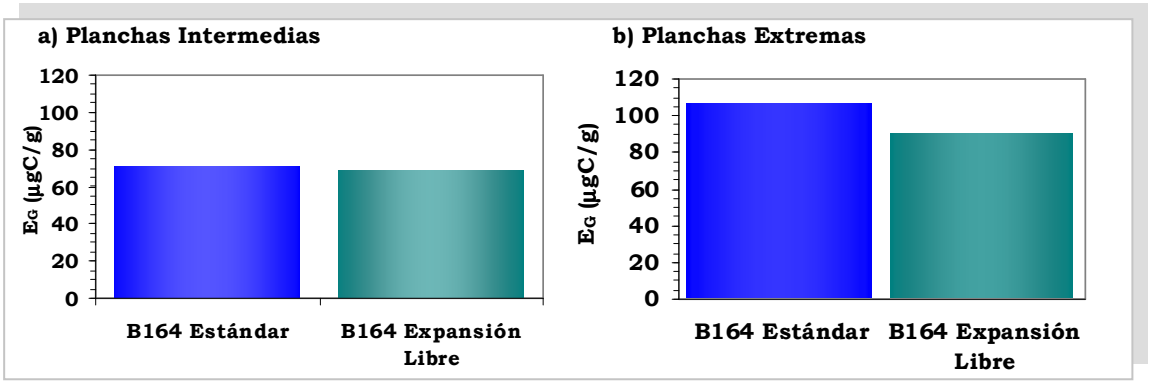


Figura 5.5.31. Resultados del test de GC/MS en la espuma B164 expandida de forma estándar o libre en a) Planchas intermedias y b) Extremas.

B. Resultados del Test de Fogging.

Análogamente, en la Figura 5.5.32 se ilustran los resultados de los depósitos condensados por fogging en muestras con diferente tipo de expansión. El resto de parámetros en la fabricación de las dos muestras no varían.

Tanto en planchas intermedias, como extremas, el descenso en el resultado del test de fogging cuando la expansión es libre es muy elevado. En el caso de P4, el descenso es del 50% y en el caso de P1 alcanza el 57%.

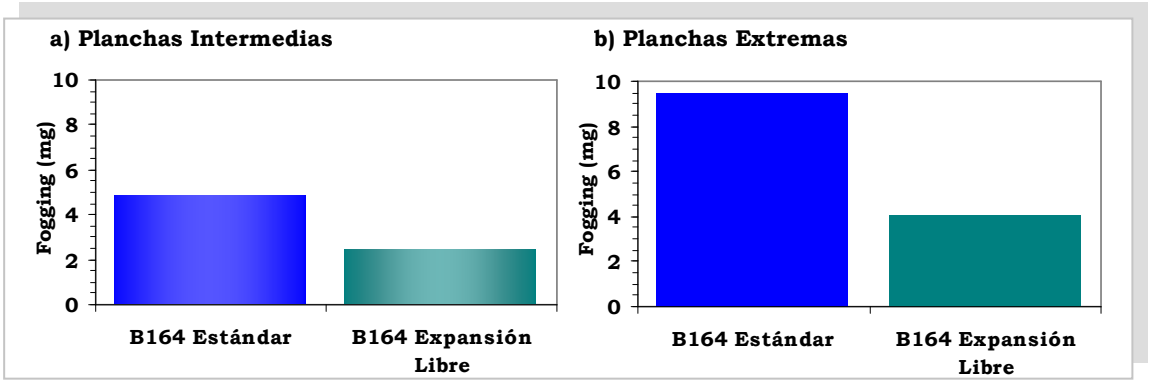


Figura 5.5.32. Resultados del test de fogging en la espuma B164 expandida de forma estándar o libre en a) Planchas intermedias y b) Extremas.

En resumen, el test de fogging es mucho más sensible al efecto del tipo de expansión (estándar o libre) que el test mediante GC/MS. No sólo se verifica este resultado en las planchas extremas, sino que la expansión libre también permite que exista mucha menor cantidad de depósitos sólidos recogidos por fogging en planchas intermedias. Todo el bloque de espuma fabricado mediante expansión libre tiene mucha

más libertad para expandir y liberar volátiles, que en el caso de la limitación que produce el molde (expansión estándar).

5.5.4. Efecto de los Parámetros Post-Proceso.

Una vez analizadas las características de emisión de la muestra estándar, así como la relación con la emisión de volátiles de las condiciones del proceso de espumado, en esta sección, se analizará previamente el efecto del tiempo en diferentes tipos de muestras, bien espumadas a distintas temperaturas, o bien en diferentes configuraciones (bloque o rebanado).

Todos estos resultados desembocarán en la siguiente parte del estudio, la aplicación de tratamientos térmicos adicionales de forma posterior al proceso de fabricación, para disminuir las características de emisión de las espumas estudiadas. Por último, se analizará el efecto de la ventilación en la disminución de la emisión de volátiles.

5.5.4.1. Efecto del Tiempo Transcurrido desde Fabricación:

En este apartado, se estudiará inicialmente la evolución de la emisión de volátiles con el tiempo transcurrido desde la finalización del proceso de fabricación en diferentes intervalos, el primero de ellos de forma semanal durante el primer mes de fabricación, y posteriormente el valor remanente pasados aproximadamente tres meses. Los resultados corresponden a muestras espumadas a 164 y 180ºC en las dos configuraciones posibles (rebanado y bloque). Para simplificar los resultados mostrados del ensayo de GC/MS y fogging se refieren las planchas intermedias (P4 y P5).

A. Resultados del Test de GC/MS

En el transcurso del primer mes desde fabricación la emisión de volátiles decrece de manera continua y más o menos acusada en todas las muestras. En la Figura 5.5.33, se puede observar un resumen de los resultados agrupados por las diferentes características de las muestras, según su configuración externa (rebanado o bloque) y según su temperatura de espumado en fase II (164 y 180ºC). Las diferencias entre muestras rebanadas o en bloque, independientemente de su temperatura de espumado se representa en la Figura 5.5.33.a. Las muestras rebanadas tienen valores de emisión sustancialmente menores, e incluso es posible observar las diferencias entre R164 y R180 que en las muestras en bloque quedan ocultas presentando valores similares. El efecto del tiempo combinado con el rebanado hace que la muestra R180 tenga un

decrecimiento exponencial, alcanzando en un mes un valor de emisión un 80 % inferior al inicial.

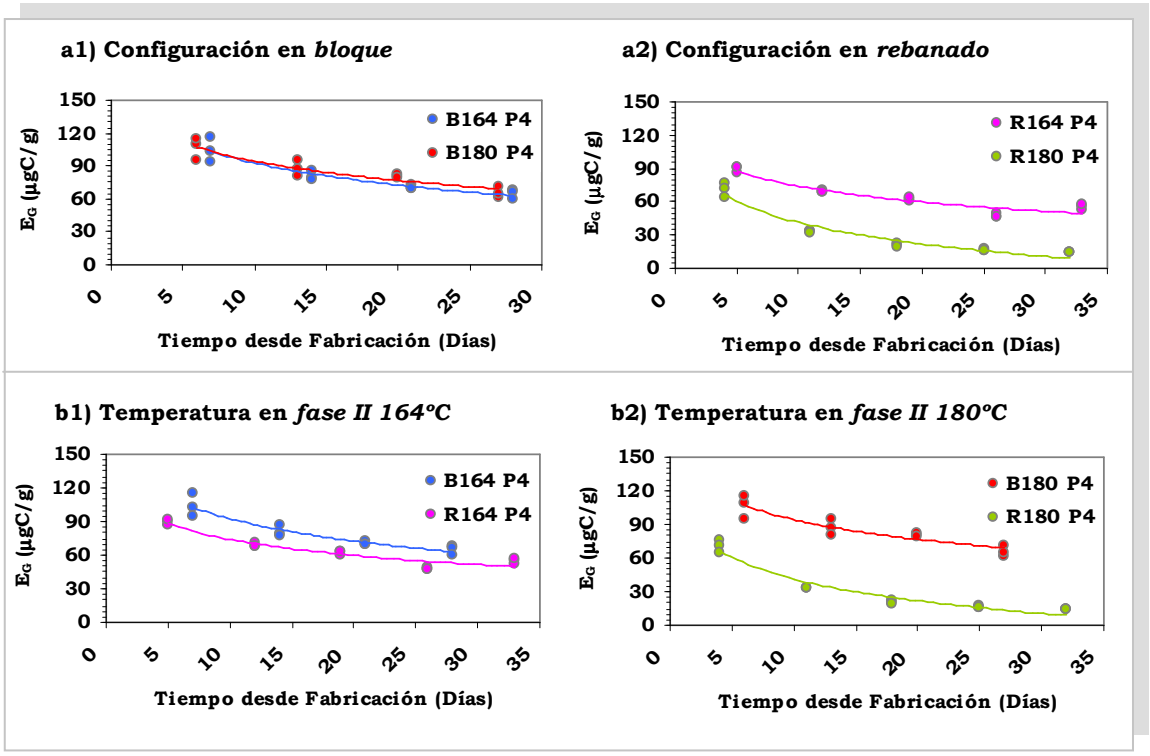


Figura 5.5.33. Resultados del test de GC/MS con el tiempo desde fabricación, a) En función de la configuración, y b) En función de la temperatura en fase II.

En la Figura 5.5.33.b se muestran las diferencias debidas a la temperatura de espumado en fase II. Mientras que en la Figura 5.5.33.b1 no se logra una gran disminución en el valor de la emisión para muestras rebanadas para el caso de temperatura de espumado estándar, cuando se eleva esta temperatura (Figura 5.5.33.b2) si es posible ver diferencias importantes. La separación entre las dos líneas de tendencia de la disminución de volátiles alcanza el 75% a partir de la segunda semana de ensayo, mientras que en las muestras espumadas a 164ºC no alcanza el 17% de media.

De la observación de las líneas de tendencia de las Figuras 5.5.33, se puede extraer que algunos de los resultados de emisión parecían llegar a sus valores límite. Para verificar este valor de emisión final por efecto del tiempo transcurrido, se repitió este análisis pasados aproximadamente tres meses desde la fabricación de las espumas. En la Figura 5.5.34 se analiza el efecto del tiempo sobre las cuatro muestras anteriores, en función de la temperatura en fase II. En todas las muestras, se aprecia que no existe un descenso importante de la cantidad de volátiles, desde el valor límite medido a un mes de la fabricación, al valor obtenido para tiempos más prolongados. Como conclusión, se establece que transcurridas entre cuatro y cinco semanas desde el espumado, se alcanza el máximo de la pérdida de volátiles por efecto del paso del

tiempo, independientemente del tipo de muestra, es decir, rebanado o bloque a diferentes temperaturas de espumado.

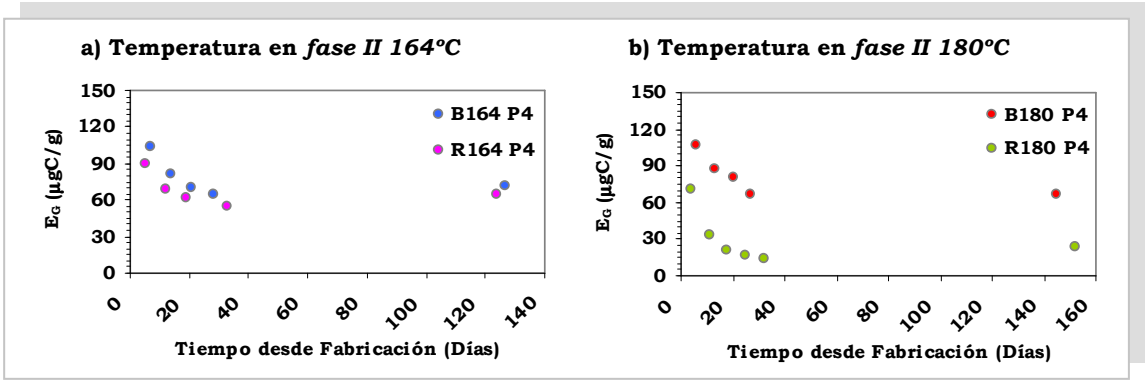


Figura 5.5.34. Resultados del test de GC/MS transcurridos varios meses desde la fabricación de las espumas.

B. Resultados del Test de Fogging.

En la Figura 5.5.35 se ilustran los resultados del test de fogging para todas las muestras en rebanado y bloque obtenidas a diferentes temperaturas en fase II, todos los valores medidos se presentan por duplicado. Al contrario de lo que ocurría en el caso de GC/MS, en el test de fogging no se detecta ningún tipo de descenso con el tiempo transcurrido desde la fabricación. Sin duda los depósitos condensados en forma de sólidos no son equivalentes a los componentes orgánicos volátiles detectados mediante GC/MS que decrecen fácilmente con el tiempo, como son el amoniaco, el metano, etc.

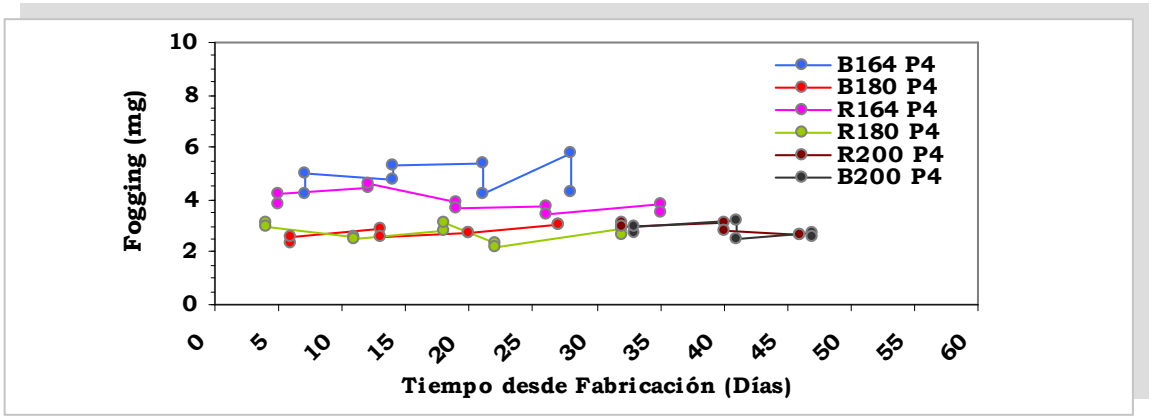


Figura 5.5.35. Resultados del test de fogging con el tiempo de fabricación.

Según la figura, podríamos separar las muestras en dos grupos, el primero de ellos los materiales espumados en fase II a 164°C, presentando un depósito de fogging mayor la muestra en bloque (B164) que la de rebanado (R164). En un segundo bloque se encontrarían el resto de materiales espumados en fase II a 180 o 200°C, no encontrándose diferencias sustanciales por su configuración, en rebanado o en bloque,

ni por el transcurso del tiempo. Los materiales procesados en fase II a una temperatura de 180ºC, presentan resultados un 30% y 44% inferior a la muestras de R164 y B164, respectivamente.

Para constatar el efecto del tiempo en los resultados del test de fogging, se volvieron a medir las cuatro muestras más relevantes pasados cinco meses desde la finalización del proceso de fabricación. Los resultados de estos ensayos, representados por los valores promedio de los experimentos realizados, se recogen en la Figura 5.5.36. Como ilustra la Figura en las muestras B164, B180 y R164, existe un ligero descenso (del 10 al 25%) pasados cinco meses desde la finalización del proceso de espumado. Sin embargo, en la muestra R18O, como ocurría en GC/MS, este descenso es mucho mayor llegando al 50% de disminución de la emisión.

Como conclusiones se puede establecer que los depósitos condensados por fogging tienen una naturaleza diferente a la de los volátiles hallados por GC/MS. Su concentración depende fuertemente de la temperatura de espumado y no tanto del tiempo desde finalización del proceso, pues sólo se logran descenso importantes transcurridos tiempos muy largos desde la finalización del proceso de espumado.

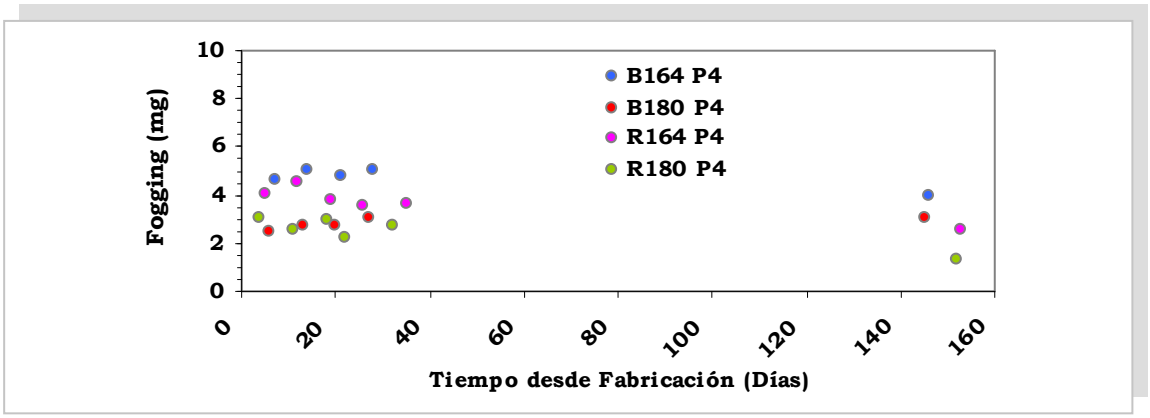


Figura 5.5.36. Resultados del test de fogging transcurridos cinco meses desde la fabricación de las espumas.

5.5.4.2. Efecto de los Tratamientos Térmicos:

Hasta aquí, se han estudiado muchas de las características de las que depende la emisión en espumas de poliolefina. Una vez conocido el efecto que tiene la temperatura sobre las muestras, tanto estándar como espumadas en condiciones especiales, y con el objetivo de situar a estos materiales dentro de rangos permitidos por la industria del automóvil (Figura 5.5.1) se planteó la aplicación a diferentes tipos de muestras de distintos tratamientos térmicos. La clave para la aplicación de los tratamientos térmicos se encuentra en la elección de una temperatura que no interfiera en las

propiedades del producto final y de un tiempo de tratamiento lo suficientemente corto para que su aplicación sea viable desde el punto de vista industrial.

En esta sección se analizará el efecto de los tratamientos térmicos a muestras en bloque y en rebanado fabricadas a diferentes temperaturas de proceso. Todas las muestras sometidas a tratamiento tienen geometría de bloque rectangular, con dimensiones 0.25 m x 0.30 m y 0.10 m de espesor, incluyendo la piel procedente del proceso. Esta elección proporciona muestra suficiente para seis ensayos de GC/MS y dos de fogging, por tipo de plancha. Aunque este tipo de tratamientos tiene más interés sobre muestras en bloque, puesto que sus valores de emisión iniciales son más elevados, también han sido aplicados en la misma medida sobre muestras en configuración de rebanado.

En el caso de muestras rebanadas, el tratamiento se realizará con las ocho planchas apiladas y las dos pieles, situadas en su zona superior (P1) e inferior (P8), tal y como es su posición original según la Figura 5.4.1, puesto que en este modo, y no de forma independiente por planchas, sería el modo en el que este proceso podría aplicarse para su realización de forma industrial. El tratamiento térmico de las planchas de forma independiente tendría un efecto más notable en el descenso de la emisión de volátiles, pero no se considera viable desde el punto de vista de su aplicación industrial.

Las temperaturas elegidas serán 65, 80, 95 y 100 ºC aplicadas durante tiempos variables, elegidos en el rango de 1 a 95 horas. De este modo, se verá el efecto de todas estas variables sobre planchas intermedias (P4) y sobre planchas externas (P1), pues para la aceptación del material es imprescindible que el bloque completo verifique la normativa.

En los siguientes apartados se mostrarán los resultados de las medidas mediante GC/MS y fogging de las muestras tratadas térmicamente que se compararán directamente con los resultados previos al tratamiento. Un resumen de todos estos resultados previos aparecen ilustrados en la Figura 5.5.37 por tipo de técnica para planchas intermedias (P4) y extremas (P1).

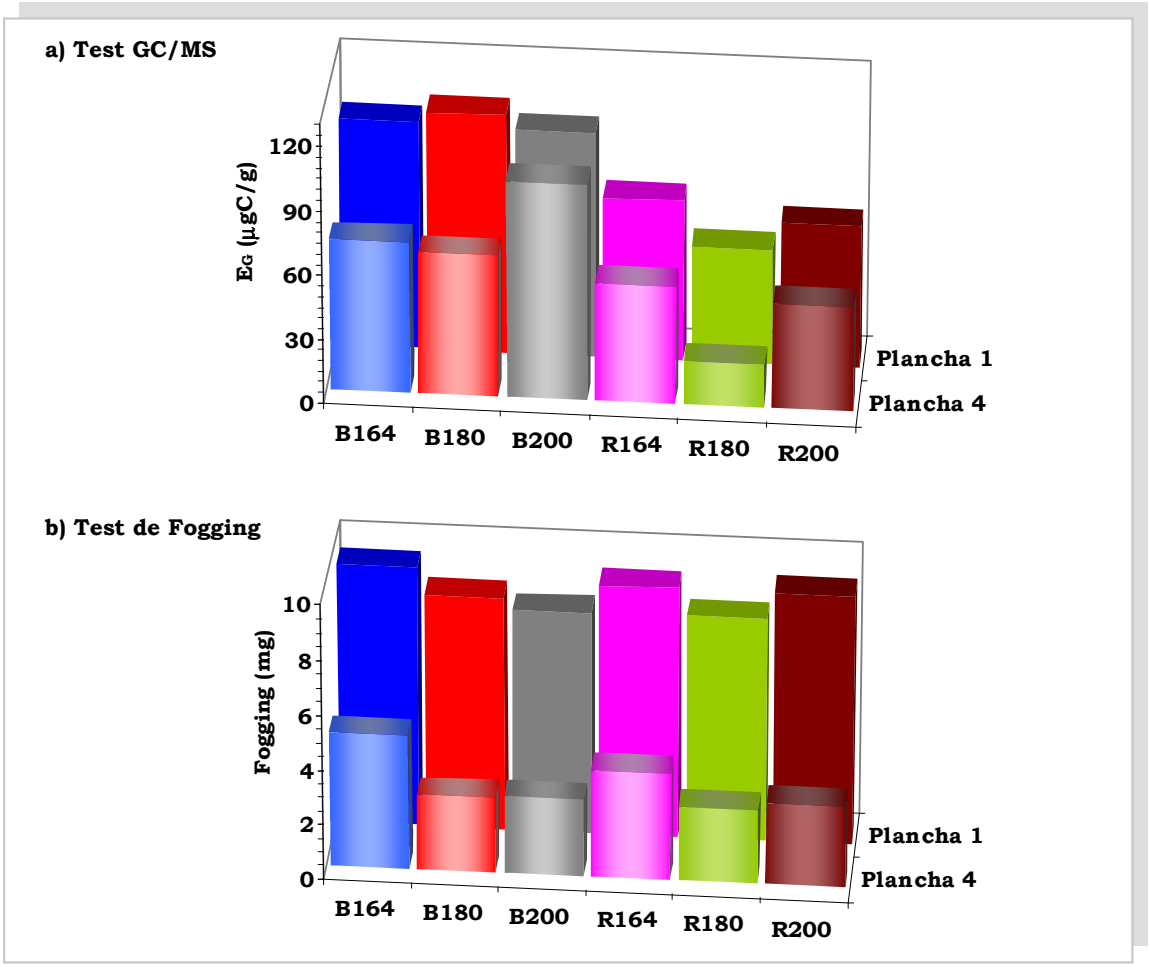


Figura 5.5.37. Resultados previos para todas las muestras en planchas intermedias (P4, primera serie color difuminado) y extremas (P1, segunda serie en color puro).

A. Resultados del Test de GC/MS

En primer lugar, con el objetivo de encontrar la temperatura adecuada para el tratamiento térmico, se eligió un tiempo lo suficientemente largo, 92 horas, y se aplicaron diferentes temperaturas (65, 80 y 95°C) a una muestra de bloque de espuma B180. Los resultados de estos ensayos se ilustran en la Figura 5.5.38. Adicionalmente se incluyó un tratamiento de 53 horas para la temperatura 80°C.

Todas las temperaturas aplicadas tienen un efecto importante sobre la disminución de volátiles, que pasa por el ligero descenso para un tratamiento a 65°C al fuerte decrecimiento en la emisión para el caso de las temperaturas de tratamiento térmico 80 y 95°C.

En la Figura 5.5.38, se encuentran los porcentajes de disminución de volátiles para cada caso, tanto en P1 como en P4. Con el objetivo de conseguir materiales con una emisión inferior a E_G= 50 µg C/g de M, parece claro que la temperatura correcta

que permita un tiempo de aplicación más corto para el tratamiento térmico debe rondar los 95ºC. Los tratamientos a 80ºC son efectivos, pero el tiempo de aplicación resultaría muy largo para su adaptación industrial.

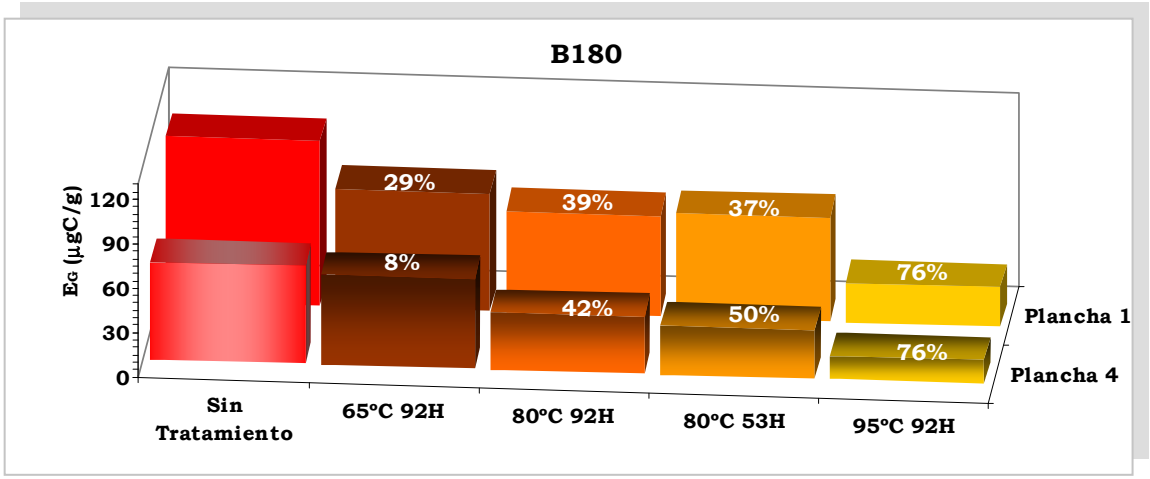


Figura 5.5.38. Resultados de GC/MS para B180 tratado térmicamente a distintas temperaturas (P4, primera serie sombreada y P1, segunda serie en color puro).

A la vista de los resultados y eligiendo la temperatura de 95ºC como apta para el tratamiento del B180, en la Figura 5.5.39 se ilustran los resultados de tratamientos térmicos a esta temperatura, variando drásticamente el tiempo de aplicación (1, 24, 92 y 100 horas).

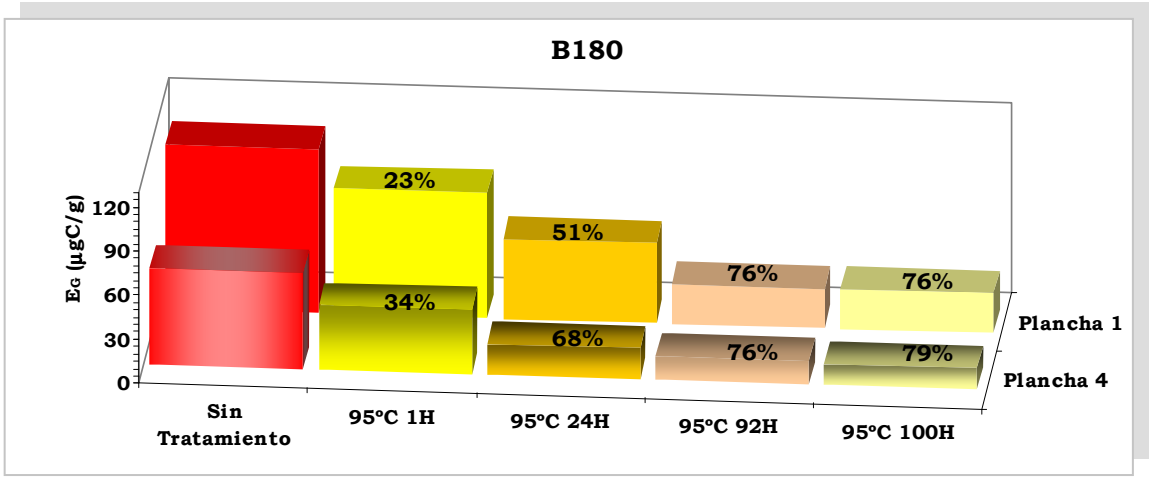


Figura 5.5.39. Resultados de GC/MS para B180 tratado durante distintos tiempos a 95ºC (P4, primera serie sombreada y P1, segunda serie en color puro).

Con el tratamiento de 95ºC aplicado durante 100 o 92 horas, se consigue un elevado decrecimiento de la emisión de volátiles. No es necesario llegar a estos tiempos tan largos de aplicación, pues con tratamientos de 24 horas se consiguen los efectos deseados, tanto en planchas internas como exteriores. El tratamiento de 1 hora si es efectivo para la P4, pero no es suficiente para la plancha 1.

Una conclusión es común a todos los tratamientos anteriores. Independientemente de la temperatura y el tiempo elegidos, el decrecimiento en el valor de E_G, siempre es mayor en la plancha intermedia que en la exterior para una misma elección de las condiciones del tratamiento térmico.

Aunque la P1 partía de valores superiores de emisión, hay que tener en cuenta que durante el tratamiento se encuentra muchos más expuesta al efecto de la temperatura que la P4. Sin embargo, los volátiles que se pierden por efecto de la temperatura o el tiempo tienen mucha más dificultad de escapar de la P1 que de la P4. Su temperatura de volatilidad debe ser necesariamente mayor. Hecho al que se añade que en las planchas externas existe una mayor densidad, y por consiguiente una mayor dificultad para la difusión de volátiles (Figura 5.5.16). Estas características son inherentes al proceso de espumado de moldeo por compresión [26-28].

Para ilustrar este comportamiento parabólico de muchas de las propiedades estudiadas en espumas fabricadas por moldeo por compresión, se muestra en la Figura 5.5.40 un estudio paralelo realizado sobre una espuma rebanada fabricada en fase II a 180ºC en la que se ha realizado una tratamiento térmico de 24 horas a 95ºC. La línea de tendencia señala el ajuste parabólico realizado sobre los resultados, el mínimo se encuentra en las planchas 4 y 5 que son las situadas en la zona intermedia del bloque. El máximo, situado en las extremas, alcanza un valor superior en P8 por la situación inferior que adopta esta plancha en el tratamiento térmico realizado en el horno. La plancha superior, P1 en este caso, se encuentra en situación más favorable para la pérdida de volátiles.

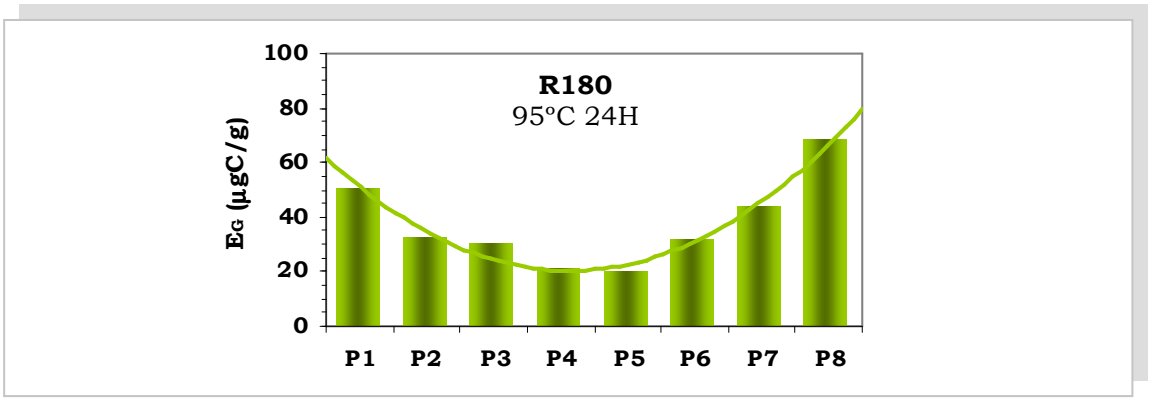


Figura 5.5.40. Resultados del test de GC/MS para las ocho planchas de una muestra de R180 tratada térmicamente.

Una vez evaluados todos los efectos de los distintos tratamientos térmicos mediante el test de GC/MS, en el siguiente apartado se estudiará el efecto de éstos y de otros tratamientos diseñados de forma especial, sobre diferentes espumas sometidas al test de fogging.

B. Resultados del Test de Fogging.

Como se ha visto con anterioridad, no todos los parámetros de estudio presentan idénticos resultados y tendencias bajo los dos test habituales de GC/MS y fogging.

En la Figura 5.5.37.b se resumían los valores del test de fogging para todas las muestras, rebanadas y en bloque, fabricadas a 164, 180 y 200ºC. Los valores utilizados en este caso, son la media aritmética de todos los valores medidos, puesto que el valor del fogging para tiempos cortos permanece constante. En planchas intermedias (P4), las espumas fabricadas a temperatura estándar presentan un mayor depósito de fogging que las muestras fabricadas a mayor temperatura, en las que se obtienen valores similares. En cuanto a las planchas extremas (P1), a pesar de su mayor variabilidad, las tendencias son aproximadamente las mismas.

Como en el caso del test de GC/MS, se estudiará en primer lugar la disminución del valor del fogging en la B180 con la temperatura elegida para el tratamiento térmico. Nuevamente, se dispone de muestras tratadas a 65, 80 y 95ºC durante 92 horas, y en particular para el caso de 80ºC la disminución del tiempo a 53 horas. En la Figura 5.5.41 se ilustran estos resultados y los porcentajes de decrecimiento en la emisión por fogging.

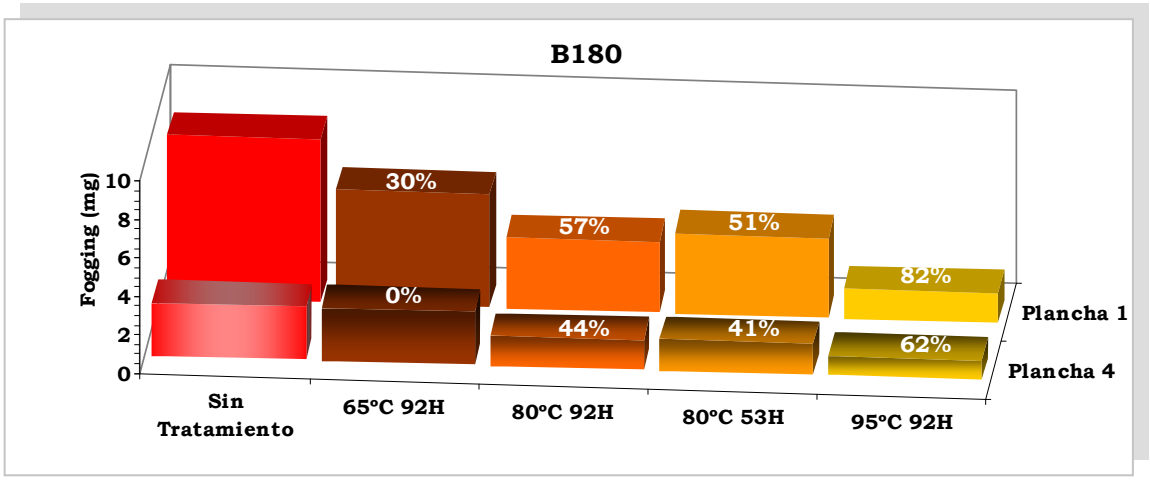


Figura 5.5.41. Resultados de fogging para B180 tratada térmicamente a distintas temperaturas (P4, primera serie sombreada y P1, segunda serie en color puro).

El tratamiento térmico a 65ºC no tiene efecto sobre la P4 pero si sobre la P1. Conforme aumentamos la temperatura hasta 95ºC, el descenso en el valor del fogging es drástico en todas las planchas estudiadas. La muestra completa, tratada a 95ºC durante 92 horas, verificaría las condiciones exigidas por la norma (valor del fogging < 2 mg).

Por primera vez, tanto en GC/MS como en fogging, el efecto de un tratamiento térmico provoca descensos muchos más acusados en las planchas extremas que en las

intermedias. Los tratamientos térmicos tienen mayor efectividad en la disminución del valor del fogging, que en el decrecimiento de la emisión de volátiles estudiado mediante GC/MS.

Al igual que en el caso del test de GC/MS, una vez definida la temperatura de 95ºC como la óptima para el descenso en la cantidad de volátiles, se aplicará a la muestra anterior intervalos de tiempo más cortos, que permitan su aplicación industrial.

Los resultados de estos ensayos se ilustran en la Figura 5.5.42. Se observa que el resultado de la aplicación del tratamiento durante 1 hora no es suficiente, incluso la P1 no sufre disminución alguna del contenido de volátiles. Por tanto, es necesario recurrir a tiempos superiores a 24 horas para lograr el descenso deseado en el valor del fogging en todas las planchas de la espuma. Los porcentajes de disminución con respecto al mismo material sin tratar térmicamente son similares a los obtenidos para el caso de GC/MS. Sin embargo, como en la Figura 5.5.41, el descenso logrado en planchas 1 es superior al de las planchas 4 en todos los tratamientos superiores a 1 hora.

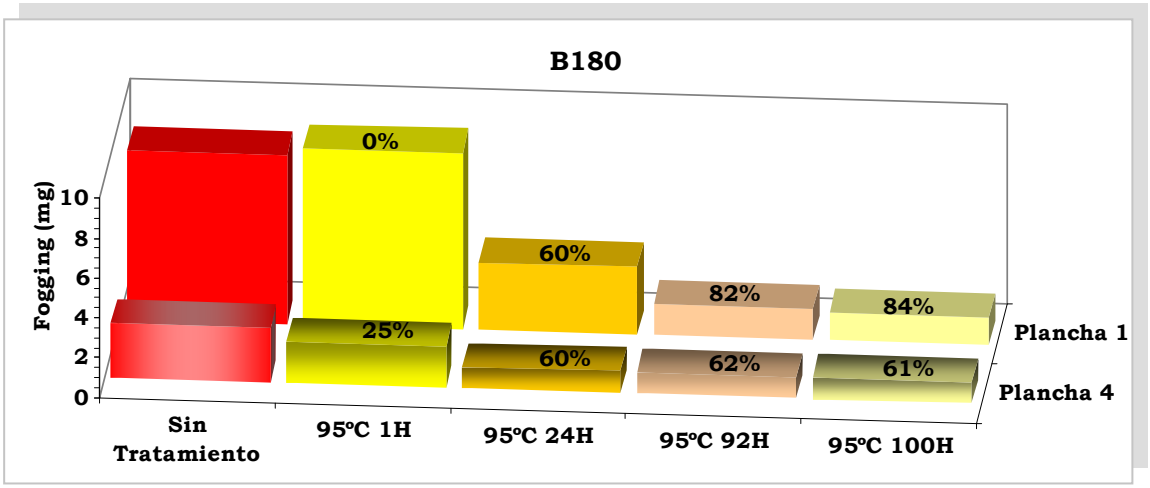


Figura 5.5.42. Resultados de fogging para B180 tratada térmicamente a 95ºC durante distintos tiempos (P4, primera serie sombreada y P1, segunda serie en color puro).

En los depósitos condensables depositados en el ensayo de fogging el efecto del tratamiento térmico es mayor en las planchas extremas que en las intermedias. Ya se ha comentado en otras ocasiones, que la respuesta de los materiales a las dos técnicas usadas es diferente, pues los depósitos de fogging responden a un mayor conjunto de volátiles (volátiles y depósitos sólidos) que los hallados mediante el análisis de GC/MS. Se debe tener en cuenta, que mientras el valor de E_G, suministrado por el ensayo de GC/MS, apenas duplicaba el valor permitido, en el ensayo de fogging los valores obtenidos para muchas muestras, excedían cinco veces la parte condensable máxima exigida por este ensayo.

En segundo lugar, en la Figura 5.5.43 se presentan algunos tratamientos adicionales realizados a las espumas, rebanadas y en bloque, fabricadas en fase II a 200ºC y un tratamiento adicional a la muestra B180. Con la intención de disminuir el tiempo de aplicación, se elevó la temperatura del tratamiento térmico a 100ºC y se aplicó durante un tiempo comprendido entre 4 y 8 horas.

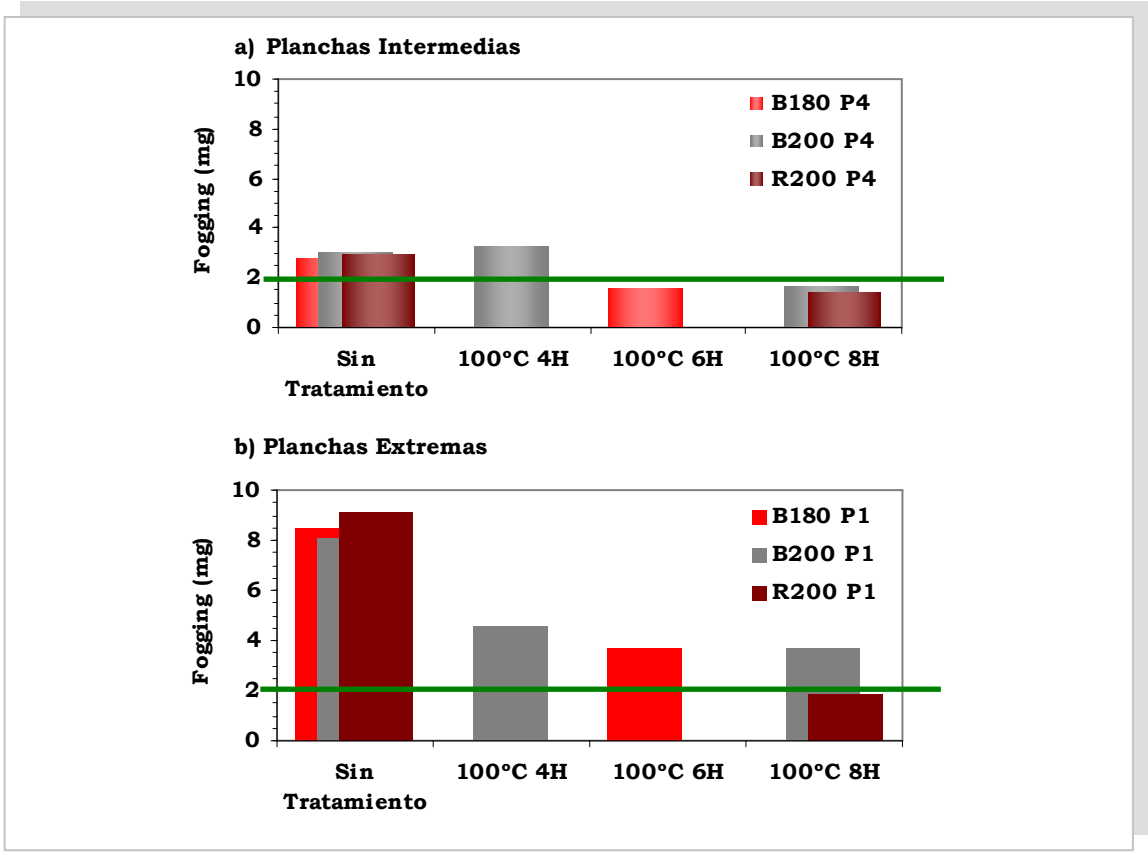


Figura 5.5.43. Efecto de tratamientos térmicos cortos sobre P4 y P1 en muestras espumadas a alta temperatura.

Para la aceptación bajo la norma de fogging de las planchas intermedias de los materiales de la Figura, bastaría con un tratamiento de 8 horas en todas las muestras. En cuanto a las planchas extremas, observando la Figura 5.5.43, en el caso de muestras rebanadas serían adecuados tratamientos superiores a 8 horas a 100ºC, teniendo que recurrir a tratamientos térmicos superiores a 24 horas para el caso de bloques de espuma.

Por último, dado que el verdadero problema de la emisión en espumas no se centra en el bloque completo de muestra sino en las planchas extremas, y aunque esta opción no era del todo viable desde el punto de vista industrial, existía un interés científico por conocer el efecto en el valor del fogging de la realización de tratamientos térmicos *previa eliminación de la piel*. La piel del proceso, como se ha visto, actúa como barrera para la pérdida de volátiles por efecto de la temperatura. En la Figura 5.5.44 se ilustra el comportamiento del bloque estándar y el espumado en fase II a 180ºC bajo la

acción de un mismo tratamiento térmico, bien realizado de forma estándar, bien eliminando previamente las pieles resultantes del proceso. Estos resultados aparecen comparados con la medida de fogging del material original sin tratamiento térmico. Como se puede observar en la figura, para planchas intermedias no hay diferencia entre la aplicación del tratamiento del modo estándar o sin piel. Lógicamente, los volátiles de las planchas intermedias utilizan una vía de escape lateral y no existe efecto relacionado con la presencia de la piel del proceso. Por el contrario en las planchas situadas en los extremos, en este caso se representa el contenido de fogging de la plancha 1, el efecto de la eliminación de la piel tiene una incidencia muy elevada en la disminución del valor del fogging. En concreto, en el B164 se aprecia una disminución del valor del fogging que alcanza el 51% y en el B180, este decrecimiento es algo menor, consiguiendo un 24%.

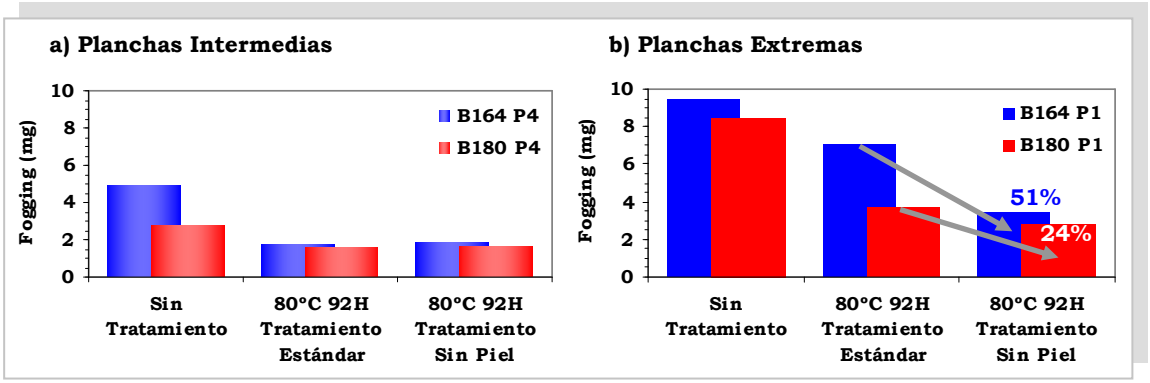


Figura 5.5.44. Efecto de los tratamientos térmicos realizados sin piel en P4 y P1 de las muestras B164 y B180.

Comparando estos resultados con los obtenidos para otras temperaturas de tratamiento más elevadas, se puede afirmar que si se realizaran los tratamientos térmicos sin piel, no sería necesario exceder las 8 horas de tratamientos para que bloques completos de espumas (preferiblemente fabricadas a altas temperaturas en la fase II) fueran aptas para su utilización en el automóvil bajo la normativa de fogging.

Desde el punto de vista industrial, una opción viable a medio camino entre los tratamientos con y sin piel, y puesto que los bloques de espuma se suministran completos y no sin la presencia de pieles, sería la utilización de algún tipo de mecanismo que agujereara la superficie superior e inferior de los bloques de espuma. Este sistema de agujereado podría estar formado por una línea móvil (o fija) en la que los bloques de espuma pasaran a través de un sistema de rodillos que realizará punzadas cada centímetro cuadrado de no más de 5 mm de espesor a través, en la superficie inferior y superior. Este paso sería previo a la realización del tratamiento térmico, pues con el transcurso del tiempo desde fabricación ya se ha comprobado (Figura 5.5.37.b) que las planchas extremas no sufren descensos importantes del valor medido mediante el test de fogging.

5.5.4.3. Efecto del Termoconformado:

La aplicación final de muchos de los bloques de espuma fabricados mediante moldeo por compresión es, como se ilustraba en la Figura 5.3.4, dar lugar a piezas mediante un proceso de fabricación posterior: *el termoconformado* [9]. Existen diversos métodos para termoconformar una espuma. En este caso concreto, para fabricar cualquier tipo de pieza, distintos pedazos de espuma son introducidos en un molde frío. Se debe remarcar que los pedazos introducidos pueden corresponder a cualquier parte del bloque de espuma en la dirección del espesor. Es decir, el uso de planchas intermedias o extremas es aleatorio. A este conjunto, se le someterá a un proceso de calentamiento rápido, hasta un máximo vinculado al punto de fusión del polímero (usualmente 120ºC), para de forma posterior aplicar una rampa de enfriamiento rápido que congele la estructura celular.

La pieza resultante habrá pasado, por tanto, por un proceso de tratamiento térmico más intenso que los tratamientos que se aplicaban a las espumas en el apartado anterior, con el consiguiente decrecimiento en la cantidad de volátiles emitidos.

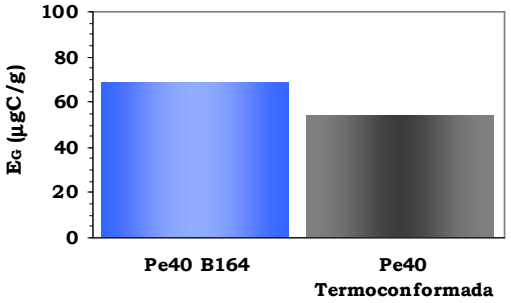
El objetivo de esta sección es estudiar la emisión de volátiles mediante diferentes técnicas de materiales que han sido sometidos al proceso de termoconformado. En una aplicación de automoción por ejemplo, la pieza a la que se le exige que verifique las normas definidas en la Figura 5.2.1, es la pieza termoconformada. En la Figura 5.3.4 se muestra la pieza termoconformada, que fue fabricada con bloque de espuma espumado a la temperatura estándar (B164) suministrado de forma conjunta por la empresa Microcel S.A. junto con la pieza termoconformada para realizar este estudio y se definen las tres zonas de análisis utilizadas para los tres test de emisión de volátiles (GC/MS, fogging y test de olor). Los resultados de los ensayos se exponen a continuación.

A. Resultados del Test de GC/MS

En la Figura 5.5.45 se ilustra el resultado obtenido de la media de los tres viales medidos en el test de GC/MS, para la pieza termoconformada y el material original base de ella. Como resultado del proceso de termoconformado, la pieza presenta piel en toda su estructura. El ensayo de GC/MS se realiza, en este caso, con pedazos de la pieza completa, con y sin piel, pues es el modo en el que se realizarían los ensayos en la industria receptora del material.

Como se puede ver, aún con la presencia de piel, la emisión de la pieza termoconformada es un 20% inferior al material base, fruto del tratamiento térmico que

ha sufrido durante su fabricación. Este resultado admite como validas para uso en automoción, bajo la norma PV 3341, a todas la piezas espumadas en fase II a una temperatura superior a la estándar. Teniendo en cuenta los resultados de los apartados anteriores, el uso de bloques o rebanados de espumas fabricadas a 180ºC en fase II y transcurrido un mínimo de un mes desde el final del proceso de fabricación, garantizaría la entrada en norma de estos materiales.



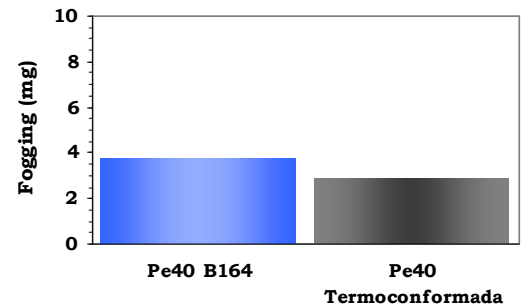
	EG(µg C/g)
B164	68.31
Termoconformada	54.32
Disminución	20.5%

Figura 5.5.45. Resultados del test de GC/MS para la pieza estándar y termoconformada.

B. Resultados del Test de Fogging.

Los resultados del test de fogging aplicados a muestras termoconformadas y estándar se encuentran resumidos en la Figura 5.5.46. Las piezas termoconformadas, al igual que en el test de GC/MS, han sido medidas bajo la norma DIN 75 201-B con la piel procedente del proceso. La disminución en el depósito condensable nuevamente supera el 20%.

De la misma manera que en el apartado anterior, el uso para termoconformado de espumas con características mejoradas (temperatura en fase II superior a la estándar y transcurso de un tiempo suficiente entre fabricación y uso), implicaría la validez de estas piezas termoconformadas, bajo el test de fogging, para la industria de automoción.



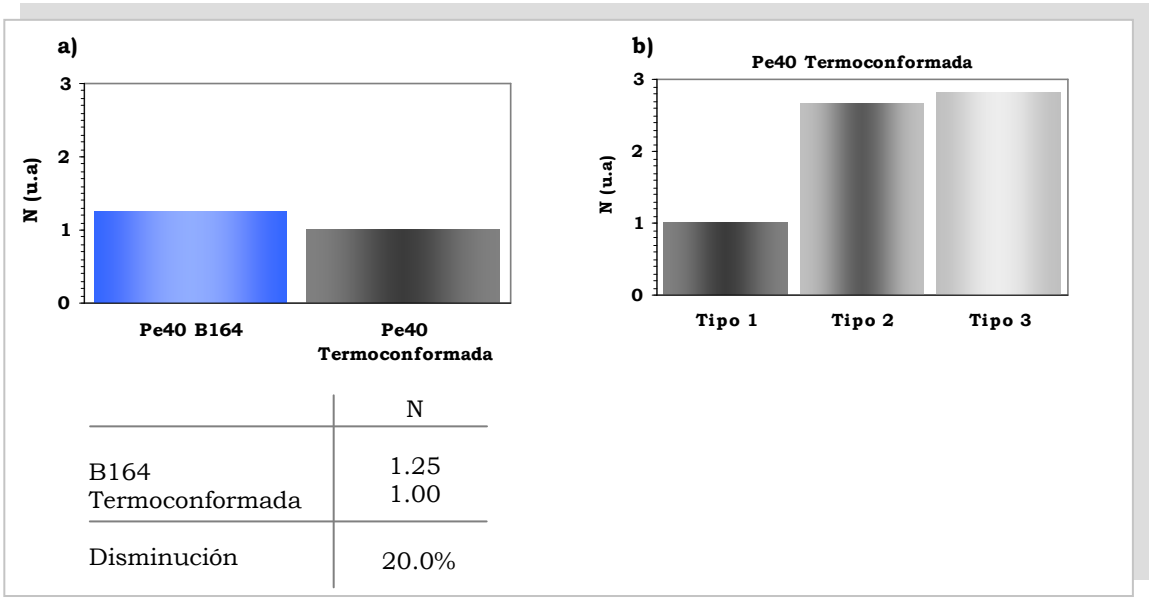
	Fogging (mg)
B164	3.70
Termoconformada	2.86
Disminución	22.7%

Figura 5.5.46. Resultados del test de fogging para la pieza estándar y termoconformada.

C. Resultados del Test de Olor.

Desde el punto de vista de la aplicación industrial, y aunque el test de olor (norma PV 3900) es el menos restrictivo del conjunto de las normas de ensayo aplicadas, es interesante conocer el resultado del test de olor en piezas sometidas al proceso de termoconformado.

Se ha visto hasta ahora el efecto del termoconformado en la disminución de la emisión de volátiles, tanto por técnicas de cromatografía, como por medio del test de fogging. En la Figura 5.5.47.a se comparan los resultados del test de olor de ambas muestras medidos según el apartado 5.5.1.4 en las condiciones de almacenado tipo 1. El descenso en la percepción del olor de la muestra estándar a la termoconformada es del 20%.



	N
B164	1.25
Termoconformada	1.00
Disminución	20.0%

Figura 5.5.47. Comparación de los resultados del test de olor según a) El tipo de muestra y b) La temperatura de ensayo.

De forma adicional, en la Figura 5.5.47.b, se ilustran los resultados de la pieza termoconformada bajo las distintas formas de ensayo que admite la norma PV 3900. En la Tabla 5.5.8 se muestran las condiciones de medida para cada tipo de almacenado de la figura anterior.

Existe un crecimiento del resultado del test a medida que se aumenta la temperatura de ensayo, esto es debido a que la emisión de volátiles aumenta en ambientes sometidos a condiciones térmicas más elevadas, y por tanto la percepción del olor se incrementa. Incluso en el caso mas restrictivo (tipo de almacenamiento 3 a una temperatura de 80°C durante 2 horas), los resultados del test de olor, para la pieza termoconformada, no superan el máximo permitido por la norma PV 3900 (N < 3.00).

Con los resultados anteriores, se puede admitir que cualquier tipo de espuma termoconformada, independientemente de la temperatura de espumado en fase II del material base, es válida para uso en automoción bajo la normativa del test de olor, PV 3900.

Tabla 5.5.8. Resultados del Test de Olor de la muestra termoconformada.

Ensayo de Olor PV 3900			
Especificaciones		**Descripción**	**Resultado de la Evaluación**
Variante de Ensayo: **B**		piezas medianas	
Tipo de Almacenado	**1**	Temperatura : (23±2)°C Tiempo : (24±1)h	***N=1.00***
	2	Temperatura : (40±2)°C Tiempo : (24±1)h	***N=2.66***
	3	Temperatura : (80±2)°C Tiempo : (2 h±10 min)	***N=2.83***
Muestra		Pe40 B164 Termoconformada	
Dimensiones		66mm x 14 mm	
Masa		1 g	

En resumen, para las tres técnicas aplicadas se puede concluir que en piezas termoconformadas:

- Existe una disminución del contenido de volátiles, fruto de las condiciones térmicas aplicadas durante el proceso de termoconformado a la espuma base.
- El decrecimiento encontrado mediante las tres técnicas es similar y su valor ronda el 20%.
- Para que las piezas sean válidas bajo las tres normas de ensayo, bastaría con elegir materiales espumados en fase II a 180°C como base del material termoconformado.

5.5.4.4. Efecto de la Ventilación:

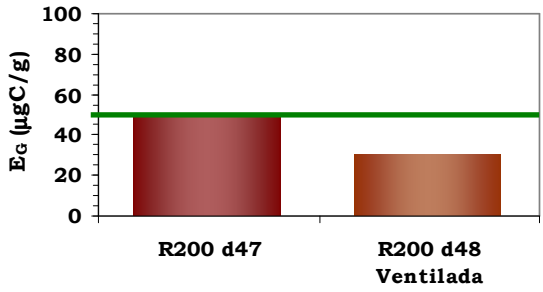
Para el conjunto de muestras estudiadas se ha observado un decrecimiento del valor de la emisión de volátiles, más o menos elevado por efecto del tiempo dependiendo del tipo de técnica empleada. Durante esos periodos las muestras permanecían apiladas, por ello, en ese intervalo de tiempo transcurrido entre el final del proceso de fabricación hasta la medida experimental, las condiciones de pérdida de volátiles no eran óptimas por efecto de la ventilación.

Un último caso de estudio será el efecto de la pérdida de volátiles en muestras que han permanecido troceadas un periodo de tiempo antes de su análisis. Esta situación intenta simular, desde el punto de vista de la aplicación industrial, el espacio de tiempo que transcurre desde que las piezas de espuma son troceadas hasta que se realiza el proceso de transformación secundario requerido para la aplicación final, ya sea, troquelado o termoconformado por medio de distintas técnicas u otras metodologías alternativas.

En este caso, se realiza este estudio sobre muestras rebanadas, pues ya se encontraban en situación favorable para la pérdida de volátiles por efecto del tiempo transcurrido desde fabricación. Y se comparan estos resultados con los obtenidos después de 24 horas de permanencia en estado troceado del análisis del test de GC/MS y del test de fogging. Los resultados se exponen en los siguientes aparatados.

A. Resultados del Test de GC/MS

En la Figura 5.5.46 se comparan los resultados de la medida cromatográfica de una muestra de R200 fabricada 47 días antes del ensayo, con la medida obtenida de la misma muestra después de permanecer 24 horas troceada, previa realización del análisis. La línea de tendencia verde marca el valor a partir del cual la muestra es apta para uso en automóvil.



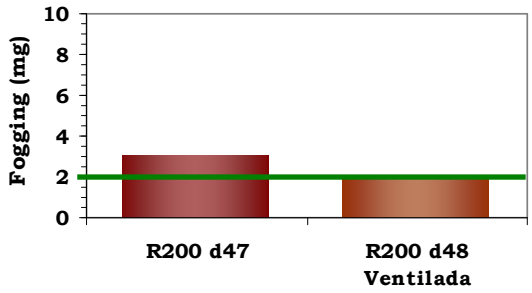
	E_G (µg C/g)
R200 d47	49.60
R200 d48-V	30.42
Disminución	38.7%

Figura 5.5.46. Resultados del estudio de condiciones de ventilación mediante GC/MS para la espuma R200.

Como se puede ver en la figura, el efecto del troceado, previo al análisis, produce con tan sólo un día de diferencia, descensos en la cantidad de volátiles emitidos superiores al 38%. La muestra R200 que estaba en el límite de validez según la norma PV 3341 alcanza un valor adecuado para su uso y venta.

B. Resultados del Test de Fogging.

Mediante el test de GC/MS ya se habían encontrado, en todas las muestras, importantes descensos por efecto del tiempo transcurrido hasta el análisis de las espumas. Este efecto del tiempo no era igual de elevado en el estudio realizado mediante el test de depósitos de fogging. Por tanto, es interesante estudiar si unas condiciones de ventilación óptima tienen el mismo efecto en la medida de la parte condensable. En la Figura 5.5.47 se ilustran los resultados del test de fogging para la muestra R200 transcurridos 47 días desde la finalización del proceso de espumado, comparada con la medida un día después de la misma muestra sometida al efecto de la ventilación.



	Fogging (mg)
R200 d47	3.01
R200 d48-V	1.93
Disminución	35.8%

Figura 5.5.47. Resultados del estudio de condiciones de ventilación mediante el test de fogging para la muestra R200.

El descenso en la cantidad de volátiles condensados por fogging es superior al 35%. La línea verde de la figura anterior marca el máximo permitido mediante el ensayo DIN 75 201-B para su aptitud en automoción. En condiciones normales, la muestra excedía este valor de forma considerable, con tan sólo un día de troceado previo se consigue un descenso que la convierte en válida para su uso en el interior del automóvil.

En conclusión, tanto por técnicas de análisis cromatográficas como por medio del test de fogging, el hecho de trocear una muestra antes del análisis para favorecer las condiciones de ventilación y pérdida de volátiles, infiere en la espuma descensos de emisión superiores al 35%, partiendo de rebanados que ya habían perdido una elevada parte de sus volátiles por efecto del transcurso de tiempo entre fabricación y análisis.

Relacionando estos resultados con el apartado 5.5.4.3 es razonable pensar, que el efecto del termoconformado pudiera tener dos efectos agrupados. El primero de ellos, una disminución del contenido de volátiles fruto de dos causas: la ventilación de la muestra previa al proceso y el efecto de la temperatura aplicada durante el termoconformado. Y un segundo efecto, que en este caso produciría un aumento de los resultados del análisis de emisión, pues la pieza termoconformada se ensaya de forma

completa, con la piel procedente del contacto con el molde de la pieza que se desea fabricar. El primero de los efectos tiene más peso en el resultado final de la pieza termoconformada que el segundo, como se ha visto en el apartado 5.5.4.3, y puede ser la causa de la diferencia entre porcentajes de descenso superiores al 35% por efecto de la ventilación, y el 20%, por efecto del termoconformado.

5.6. APLICACIÓN REAL DEL ESTUDIO AL CUMPLIMIENTO DE LA NORMATIVA DE AUTOMOCIÓN PARA ESPUMAS DE POLIOLEFINAS FABRICADAS POR MOLDEO POR COMPRESIÓN.

El conjunto de análisis y resultados expuestos en el apartado 5.5, constituyen el estudio científico completo de muestras de espumas de polietileno. En el que, como se ha visto, se estudian todas las características diferenciadoras de las muestras disponibles mediante el análisis con GC/MS y el test de fogging, principalmente. El objetivo era medir, estudiar y entender las causas de la alta emisión en espumas fabricadas por moldeo por compresión. Usualmente, los materiales así fabricados no estaban destinados al sector de la automoción por su alta emisión de volátiles y no existía bibliografía alguna al respecto.

Una vez caracterizadas las muestras y conocidas las causas de la emisión, es interesante separar este estudio sistemático de lo que en realidad fueron los pasos seguidos en el desarrollo del proyecto "Estudio del Comportamiento de Emisión de Espumas de Poliolefina fabricadas mediante Moldeo por Compresión" con la empresa Microcel S.A. El estudio se dividió en las siguientes fases:

- Una fase preliminar de caracterización de la emisión de volátiles en muestras estándar. En esta etapa se definen las técnicas de ensayo que se utilizarán en el proyecto y los objetivos a cumplir, para lo cual será necesario la modificación de algunos parámetros del proceso de espumado habitual.
- Una segunda fase en la que se estudiarán, en varias etapas, muestras con diferentes condiciones de fabricación y en la que se estudiará la posibilidad de efectuar tratamientos térmicos.
- Y por último, establecidas las características fundamentales que proporcionen baja emisión a la espuma, en una última fase, se fabricará lo que se ha denominado "*muestra óptima de confirmación*" y se estudiará el cumplimiento de la normativa. Esta última fase establecerá un conjunto de soluciones basadas en varios criterios de selección del material adecuado.

Los pasos seguidos en cada una de las fases anteriores se explican a continuación por medio de una serie de diagramas que marcaron el plan de trabajo seguido en el desarrollo de este proyecto:

5.6.1. Fase Preliminar.

En el diagrama de la Figura 5.6.1 se resumen los pasos más importantes de la primera fase del estudio. Partiendo de una muestra termoconformada y de su material

de partida, la espuma estándar, la empresa Microcel S.A. desea desarrollar un producto que pueda usarse en el interior del automóvil. Para ello, era necesario estudiar por medio de diferentes técnicas el origen de la alta emisión en estos materiales. Como técnicas se eligieron las propuestas por el sector de automoción para la aceptación de muestras de plásticos, pues este era el sector en el que se deseaba vender el producto.

Una vez obtenidos los resultados y viendo que se sobrepasaban los valores máximos permitidos para los ensayos de fogging y cromatografía, se abrió la posibilidad de modificar ciertos parámetros del proceso de espumado. La razón de esta solución para la fase preliminar, se puede encontrar en que por medio de la identificación en el análisis de GC/MS, se había conocido el origen de la alta emisión y se pretendían cambiar estos resultados desde condiciones aplicadas *dentro* del mismo proceso de fabricación. Esta sería la primera de las soluciones, y a su vez, la más sencilla y práctica.

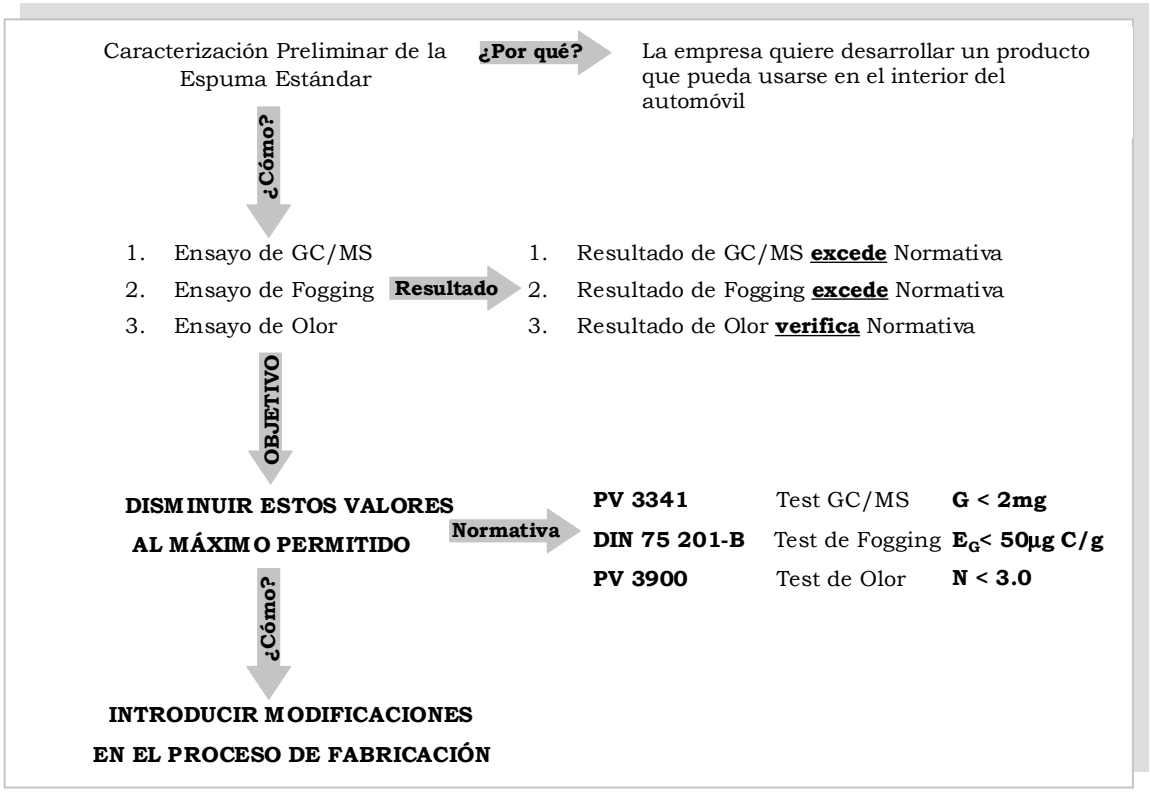


Figura 5.6.1. Fase preliminar del estudio de emisión.

5.6.2. Segunda fase: Desarrollo del Proyecto.

Conocida la dependencia de la alta emisión con la existencia en las muestras de restos de las reacciones térmicas de los agentes de espumado y reticulado, que forman parte de la formulación habitual de una espuma fabricada por moldeo por compresión, la primera modificación introducida en el proceso será el aumento de la temperatura de

espumado en fase II. De esta manera, se dispondría de muestras fabricadas de forma estándar (T = 164ºC) y de espumas fabricadas a una temperatura superior (T = 180ºC). Ambas muestras se presentan en dos configuraciones, rebanado y bloque. De todo este conjunto de espumas, las muestras rebanadas y de planchas intermedias espumadas a 180ºC verifican las condiciones exigidas por la normativa, transcurrido el tiempo suficiente desde fabricación, no pudiéndose trasladar este resultado a las planchas externas.

En el diagrama de la Figura 5.6.2 se resumen los pasos más importantes correspondientes a esta segunda fase del proyecto.

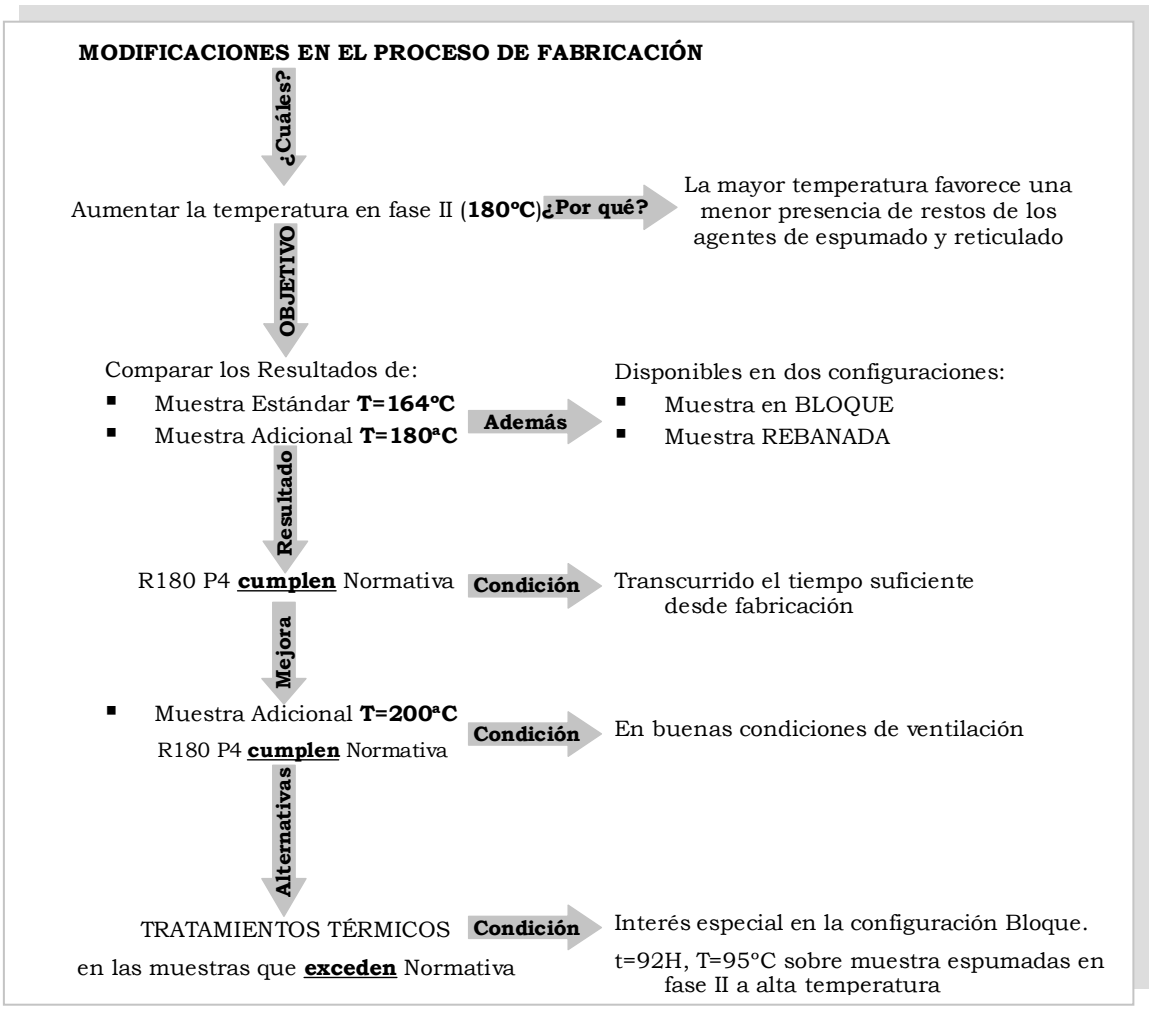


Figura 5.6.2. Segunda fase del estudio de emisión.

Como solución se plantean dos alternativas, la primera fue la fabricación de otra espuma adicional, esta vez espumada en fase II a 200ºC. A esta temperatura tan elevada, el tiempo de proceso total necesariamente tenía que ser menor, pues las prensas no están preparadas para trabajar a esta temperatura un largo periodo de tiempo. El resultado final de la emisión de esta muestra no fue el esperado y no disminuyó el valor del test de GC/MS y fogging, con respecto a la muestra espumada a

180ºC. La segunda alternativa era entonces la aplicación de tratamientos térmicos a las muestras, de manera posterior al proceso de espumado. Se eligieron temperaturas de tratamiento en horno entre 65 y 100ºC, aplicadas entre 1 y 95 horas. Estas condiciones fueron aplicadas a muestras en bloque y rebanado, espumadas a diferentes temperaturas.

Muchos de los resultados obtenidos de los tratamientos térmicos fueron satisfactorios. Idealmente, ésta es una solución para el descenso de volátiles con resultados positivos sobre las muestras. Sin embargo en la práctica, este es un proceso caro y difícil de mantener en una empresa. Por esta razón, era necesario buscar aún en una etapa posterior otro conjunto de soluciones alternativas.

5.6.3. Tercera fase: Muestra óptima de confirmación

En la Figura 5.6.3 se esquematizan los pasos más relevantes de la tercera y última fase del proyecto.

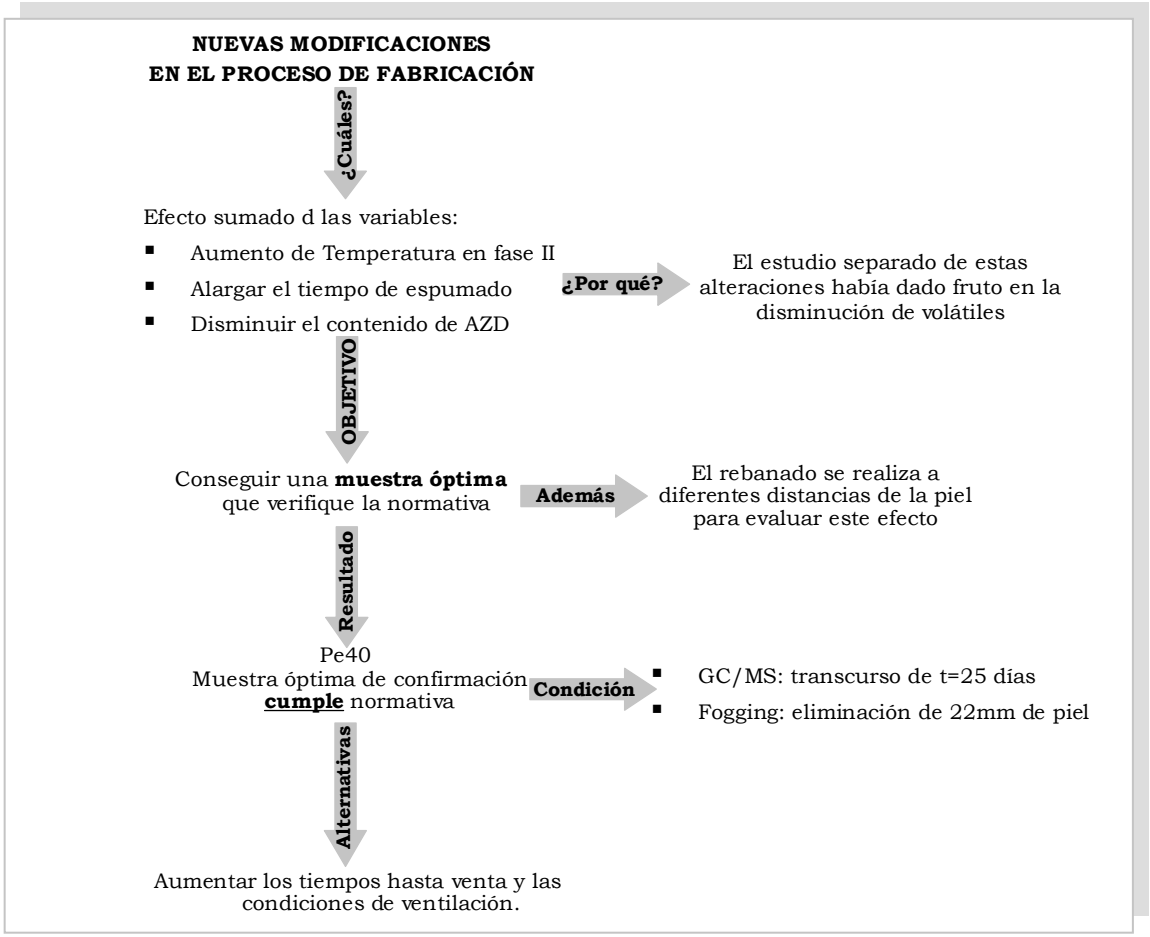


Figura 5.6.3. Tercera fase del estudio de emisión.

A la vista de los resultados de las fases anteriores, se diseñó un método de fabricación que incluyera la utilización de altas temperaturas y la utilización de tiempos

prolongados de espumado en fase II. Adicionalmente se disminuyó el contenido de azodicarbonamida (AZD). Estas condiciones de fabricación fueron aplicadas en Microcel S.A. a lo que dio en llamarse "*muestra óptima de confirmación*", cuya grado de expansión era 40. También fue aplicado a una muestra de Pe30 para comparar los resultados.

De forma paralela, puesto que los resultados de emisión eran menores en muestras rebanadas y que el interés de esta última fase era localizar los parámetros óptimos, se diseñaron diferentes cortes de la piel de los bloques de espuma. Los rebanados de la muestra se realizaron desde los 5 mm que representaban el "corte estándar" de todas las muestras anteriores, hasta los 7, 9 y 11 mm, para evaluar la emisión de volátiles en la plancha 1. De este modo, un bloque de espuma de Pe40 de 1 m x 1 m fue dividido en cuatro cuadrantes con las cuatro opciones anteriores de rebanado. Una vez estudiadas las características de emisión de las muestras mediante GC/MS y fogging se definieron los parámetros de validez de estas espumas para su aptitud en el sector de automoción.

Por último, en el diagrama de la Figura 5.6.4, se resumen el conjunto de parámetros que se pueden aplicar a la espuma estándar como soluciones válidas del proyecto de emisión.

SOLUCIONES AL PROBLEMA DE LA ALTA EMISIÓN:

1. Incrementar la Temperatura en fase II a Tª >180ºC (manteniendo tº ≥ 80 min).
   Ej: R y B 180, muestras óptimas de confirmación (R190 y R200).
2. Materiales Rebanados presentan menor emisión que sus correspondientes Bloques.
   Ej: Espumas R180.
3. Disminuir el % AZD.
   Ej: Espumas R190 y R200, muestras óptimas de confirmación.
4. Descartar zonas extremas de los bloques o rebanados fabricados.
   Ej: Análisis de la eliminación de piel en la muestra óptima de confirmación.
5. Dejar transcurrir tiempos mínimos hasta uso superiores a un mes, deseable de tres meses.
   Ej: R180
6. Termoconformar u otras técnicas de transformación posterior.
7. Expansión libre y ventilación forzada.
   Ej: B164 en expansión libre menor emisión y R200 en ventilación.
8. Tratamientos térmicos en espumas completas.
   Ej: R180 95ºC 24 a 95 horas; B180 95ºC 92 a 100 horas; R200 100ºC 8 horas; etc.
9. Tratamientos térmicos localizados en planchas problemáticas (no se ha estudiado) o tratamientos térmicos sin piel.
   Ej: B164 y B180 80ºC 92H

Figura 5.6.4. Resumen de soluciones válidas para el problema de la emisión.

Todas las soluciones presentadas, de manera individual y en mayor medida combinadas, contribuyen de manera significativa a que disminuya la emisión en espumas de polietileno fabricadas mediante moldeo por compresión de modo que se cumplan todos los requisitos de la normativa definidos en la Figura 5.2.1, referentes a los test de GC/MS, fogging y olor.

5.7. CONCLUSIONES.

5.7.1. Conclusiones desde el Punto de Vista del Estudio Científico.

Del estudio de la emisión de volátiles de espumas fabricadas mediante moldeo por compresión, a través de GC/MS, fogging y otras técnicas complementarias (test de olor, ATR-FTIR, etc.) se pueden extraer las siguientes conclusiones para las distintas áreas de la investigación:

ESTUDIOS PRELIMINARES e IDENTIFICACIÓN DE VOLÁTILES:

- Se han analizado las reacciones de descomposición de los aditivos incluidos en el proceso de moldeo por compresión, de este modo ha sido posible identificar los responsables de la emisión mediante el análisis cromatográfico de bloques y rebanados de la espuma estándar. El porcentaje de la emisión debida al agente espumante y de entrecruzamiento alcanza el 92 y 77%, y el 4 y 19%, respectivamente para rebanado y bloque. La fracción debida al PE no supera el 4% en ninguno de los dos casos.

- Se identifica al agente espumante, azodicarbonamida, como la responsable mayoritaria de las altas emisiones en estos materiales, tanto en al análisis mediante GC/MS, como en el test de fogging.

- Se observa como a través del proceso de espumado (preforma – preespuma – espuma) va descendiendo el valor de la emisión por efecto de la temperatura, tanto en las señales debidas a la AZD como al DCP, este efecto es más acusado en rebanados que en bloques, y del mismo modo en planchas intermedias que extremas.

- En el análisis de muestras de otros procesos industriales, queda patente que el espumado semicontinuo y el proceso de disolución de nitrógeno gas proporcionan espumas con muy bajas emisiones, siendo el caso óptimo el uso de procesos libres de AZD, tanto en lo referente a los resultados del test de GC/MS como para el test de fogging.

- Las muestras en bloque muestran valores entre un 14 y un 18% superiores a las muestras rebanadas, en el test de GC/MS y fogging, respectivamente. Esto evidencia el efecto de la ventilación en el descenso de los valores de emisión resultantes de los análisis debidos a la presentación final de la espuma.

- Por efecto del proceso de espumado, el valor de los test de GC/MS y fogging para planchas intermedias presenta valores inferiores a los de las planchas extremas, habiendo quedado patente que los resultados entre ellas corresponden

a una parábola. Por otro lado, comparando espumas de diferente densidad, la emisión resultante es menor cuanto mayor es la densidad, por el menor contenido de AZD.

- Por último, el efecto del transcurso del tiempo (un mes) disminuye los valores de emisión del test de GC/MS, mientras que los valores de fogging permanecen en torno a valores constantes. Esto es debido a la mayor influencia de los elementos volátiles en GC/MS, mientras que en fogging se determina la parte condensable de la emisión.

EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE ESPUMADO:

- En general, el aumento de la temperatura de espumado en fase II tiene un efecto de descenso importante al pasar de 164 a 180ºC en las planchas intermedias y extremas, tanto en el test de GC/MS como en el de fogging, sin embargo, esta tendencia no es homogénea en la temperatura de fase II de 200ºC, debido al menor tiempo del proceso de espumado a esta temperatura.

- El aumento del tiempo total de espumado tiene un efecto importante en la disminución de volátiles, mediante el análisis por GC/MS, comparando las muestras en rebanado y bloque obtenidas a 180 y 200ºC. Sin embargo, en fogging, los resultados permanecen aproximadamente constantes, de nuevo la influencia de los volátiles es menor en esta técnica.

- Si a las condiciones anteriores (alta temperatura en fase II y elevado tiempo de espumado) sumamos la adición de un menor porcentaje de AZD en la muestra óptima de confirmación pueden encontrarse descensos superiores al 57% para el test de GC/MS y del 2 al 6% para el test de fogging, tanto en planchas extremas como intermedias para la espuma R200.

- La eliminación de distintas cantidades de piel de la espuma, de 5 a 11 mm, actúa de manera determinante en el descenso de los resultados de GC/MS y fogging, para espumas de diferente grado de expansión y por tanto, distinta densidad.

- Por último, si la expansión se realiza sin restricciones dimensionales (expansión libre) se obtiene un descenso en la emisión de diferente magnitud para GC/MS y fogging, más elevado en planchas extremas que en planchas intermedias.

EFECTO DE LOS PARÁMETROS POST-PROCESO:

- En los ensayos de GC/MS el descenso en la emisión por efecto del tiempo transcurrido un mes desde la fabricación disminuciones del 80% en el caso más favorable (R180). Este descenso es siempre mayor en muestras rebanadas y que han sido procesadas a temperatura de fase II elevada. Comparando estos resultados con los obtenidos dos meses después no se produce ningún descenso significativo.

- Sin embargo, los resultados del test de fogging no se ven influenciados por el transcurso de un mes desde la fabricación en ninguna de las espumas estudiadas, produciéndose un leve descenso dos meses más tarde únicamente en las muestras rebanadas.

- Los tratamientos térmicos disminuyen los resultados de los test de GC/MS y fogging drásticamente. De las temperaturas ensayadas, 65, 80 y 95ºC a 92 horas de duración, a partir de 80ºC se alcanzan disminuciones superiores al 40%, tanto en planchas intermedias como extremas, pudiéndose alcanzar el 80% de reducción.

- En cuanto a los tiempos de tratamiento, se ha demostrado que existe una alta efectividad a partir de las 24 horas de aplicación, alcanzándose resultados óptimos a las 92 horas de tratamiento, tanto para el test de GC/MS como para el test de fogging. Si los tratamientos térmicos se realizan a 100ºC es posible conseguir resultados óptimos con tan sólo 8 horas de aplicación, condiciones que aumentan su efectividad y reducen su costo industrial.

- Los tratamientos térmicos realizados en espumas sin piel han resultado mucho más efectivos en las planchas extremas, alcanzándose disminuciones del valor de fogging del 24 al 51% en B180 y B164, respectivamente.

- En muestras que han sido termoconformadas, se alcanzan disminuciones del 20% comparadas con la espuma estándar para los ensayos de GC/MS, fogging y olor.

- Por último, la ventilación forzada también ha mostrado una importante influencia sobre los resultados del test de GC/MS y fogging, superior en ambos al 36%.

5.7.2. Conclusiones desde el Punto de Vista de la Aplicación Real.

En cada fase del proyecto "Estudio del Comportamiento de Emisión de Espumas de Poliolefina fabricadas mediante Moldeo por Compresión" se dieron los pasos

apropiados con la consecución del objetivo principal: obtener espumas de bajas emisiones mediante moldeo por compresión para su uso en el sector de la automoción. En los siguientes puntos se resumen los hitos alcanzados en cada fase:

- En la fase preliminar del proyecto se determinaron las técnicas experimentales necesarias y los objetivos a cumplir en las espumas fabricadas, para la que fue necesario establecer unos parámetros móviles en el proceso: la temperatura en fase II, el tiempo de espumado y el contenido de AZD. Previamente se analizaron diferentes muestras que hicieron posible la identificación de los volátiles de la espuma y su diferente procedencia.

- En la segunda fase, se estudió la emisión de volátiles, fundamentalmente mediante los test de GC/MS y fogging de los diferentes tipos de muestras suministradas, estableciendo cuales eran los parámetros fundamentales de influencia en la alta emisión de las espumas fabricadas mediante moldeo por compresión. Así, se vio la influencia del número de plancha, de la configuración en rebanado y bloque, la densidad y las condiciones de fabricación de cada material. Por último, en esta fase se realizaron diferentes tratamientos térmicos sobre espumas de cara a localizar materiales que cumplieran la normativa vigente en automoción.

- Por último, establecidos los parámetros fundamentales que influían en la alta emisión de estos materiales, se fabricó la muestra óptima de confirmación para verificar todas las influencias de los diferentes parámetros. De este modo, pudo establecerse un conjunto de soluciones basadas en la selección de algunos criterios que garantizan una baja emisión de la espuma fabricada mediante moldeo por compresión. Estos criterios se resumen en los siguientes puntos:

  - Incrementar la temperatura en fase II por encima de 180ºC, manteniendo tiempos de espumado en esta fase superiores a 80 minutos.
  - Disminuir el porcentaje de AZD del 22.5 estándar al 20.0 partes por cada 100 de polímero base.
  - Descartar zonas extremas del bloque, preferencialmente trabajar con materiales rebanados dejando transcurrir tiempos superiores a un mes desde la finalización del proceso de espumado.
  - Si la muestra va a sufrir un proceso de termoconformado se reducirán considerablemente los volátiles emitidos por ella.
  - Los tratamientos térmicos (preferiblemente a temperatura mayor o igual a 95ºC durante tiempos superiores a 24 horas), la expansión libre y la

ventilación forzada han mostrado una fuerte influencia en el descenso de las emisiones.

De este modo, ha sido posible identificar, cuantificar y actuar sobre la emisión de volátiles de espumas de poliolefinas fabricadas mediante moldeo por compresión. Se han conseguido, mediante la modificación de las condiciones de proceso y tratamientos posteriores, materiales aptos para su uso en la industria del automóvil a través de diferentes técnicas de medida establecidas por la normativa vigente.

BIBLIOGRAFÍA.

[1]. ANAIP y APME. Confederación Española de Empresarios de Plásticos y Asociación Europea de Productores de Plástico (2008).

[2]. Salthammer, T.; Bauhof, H.; Wensing, M. Organic Indoor Air Pollutants, *Wiley-VCH, 105* (1999).

[3]. Ullrich, D.; Seifert, B.; Nagel, R. Concentrations of volatile organic compounds inside new cars. *Paper from the 9th World Clean Air Congress 7*, Montreal (1992).

[4]. Park, C.P. Chapter 9 in *"Handbook of polymeric foam technology: polyolefin foams"*. Editors: Klempner, D.; Frissch, K.C.; Verlag, C.H. Munich (1991).

[5]. Hidalgo, F. *"Diseño optimizado de los parámetros de proceso en la fabricación de espumas de poliolefina reticulada mediante moldeo por compresión"*. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid (2008).

[6]. Villberg, K.; Veijanen, A. *Analytical Chemistry 73 (5)*, 971 (2001).

[7]. Hodgson, S.C.; Casey, R.J.; Bigger, S.W.; Scheirs, J. *Polymer Plastics Technology & Engineering 39 (5)*, 845 (2000).

[8]. Heiner, J.; Stenberg, B.; Persson, M. *Polymer Testing 22*, 253 (2003).

[9]. González, J.I. *"Efecto de tratamientos térmicos en bloques de espumas de polietileno de baja densidad fabricados mediante moldeo por compresión"*. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid (2007).

[10]. Dongjin Semichem Company Ltd. *"Unicell foaming agents"* (2003).

[11]. Hebron, S.A. *"Blowing Agents, Unifoam® AZ (Azodicarbonamide type) for foamed plastic and rubber"*.

[12]. Schering Industrial Chemicals. *Hoja técnica de GENITRON® AC*, agente de expansión química de uso general. G/GS/1a.

[13]. Otsuka Chemical Company Ltd. "*Azofoam Blowing agent. Unicell foaming agents*". (2004).

[14]. Rubinson, K.A.; Rubinson, J.F. *Análisis Instrumental*, Pearson Educación S.A. Madrid (2001).

[15]. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A. *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw-Hill Madrid (2001).

[16]. Grob, R.L. *Modern Practice of Gas Chromatography*. John Wiley & Sons, New York (1985).

[17]. Harris, D.C. Análisis Químico Cuantitativo. Reverté. 2ª edición, Barcelona (2001).

[18]. Willoughby, B.G.; Golby, A.; Davies, J.; Cain, R. *Polymer testing 22*, 553-570 (2003).

[19]. Krivoruchco, D.; Rosso, A.; Bastía, G. *Estudio de sustancias gaseosas productoras de olor en vulcanizados de caucho.* 4º Jornadas de Desarrollo e Innovación (2002).

[20]. McLafferty, F.A. Interpretation of mass spectra. 2ª ed. Benjamin, Reading, MA (1973).

[21]. Henneuse-Boxus, C.; Pacary, T. *Rapra Reviews Reports 14 (5),* (2003).

[22]. Almanza, O.; Arcos y Rábago, L.O.; Rodríguez-Pérez, M.A.; González, A.; De Saja, J.A. *J. Macromol. Sci.-Physics B40 (3,4),* 603 (2001).

[23]. Velasco, J.I.; Martínez, A.B.; Arencón, D.; Rodríguez-Pérez, M-A.; De Saja, J.A. *J. Material Sci. 34*, 431 (1999).

[24]. Martínez-Díez, J.A.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A.; Arcos y Rábago, L.O.; Almanza, O. *J. of Cellular Plastics 36*, 1 (2000).

[25]. Rodríguez-Pérez, M.A.; Velasco, J.I.; Arencón, D.; Almanza, O.; De Saja, J.A. *J. of Applied Polymer Sci.75,* 156 (2000).

[26]. Puri, R.R.; Collington, K.T. *Cellular Polymers 7*, 57 (1988).

[27]. Puri, R.R.; Collington, K.T. *Cellular Polymers 7*, 219 (1988).

[28]. Eaves, D. *"Handbook of polymer foams"*. Rapra Technology Limited, Shawbury, UK (2004).

Capítulo 6

Conclusiones Finales.

Las investigaciones realizadas han dado lugar a las siguientes conclusiones fundamentales, en cada una de las tres áreas de estudio:

ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA POLIMÉRICA MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA RAMAN:

- Ha sido posible analizar mediante espectroscopía micro-Raman con una resolución espacial aproximada de 1 μm^2. diferentes elementos estructurales de espumas fabricadas mediante disolución de nitrógeno gas, encontrando diferentes morfologías poliméricas, tanto en configuración polarizada, como sin polarizar en los diferentes elementos de la estructura.
- Este estudio ha podido realizarse en un amplio conjunto de espumas de diferente composición química y densidad, y de este modo ha sido posible generalizar el efecto de estas variables en los resultados obtenidos.
- Se ha demostrado que la morfología del polímero en los distintos elementos de la estructura de una espuma es inhomogénea y diferente de la del polímero de partida.
- Las diferencias encontradas han podido ser interpretadas en términos de la orientación asociada al proceso de espumado y a los diferentes índices de cristalinidad de los diversos elementos.
- En concreto, se ha establecido que la orientación en las paredes celulares es muy superior a la presente en aristas y vértices celulares. En las paredes se ha localizado un estiramiento biaxial, mientras que en las aristas este estiramiento es unidireccional. Por último, en los vértices no se ha localizado orientación preferente. Estos resultados son confirmados por su analogía con la plancha sólida precursora, en medidas Raman estándar y Raman polarizado para todas las espumas estudiadas.
- Ha podido evaluarse el índice de cristalinidad, resultando que el material en configuración de espuma tiene un menor índice de cristalinidad que su plancha precursora. Esta diferencia es superior cuanto mayor es el índice de cristalinidad de partida (HDPE y HLPE). Por otro lado, se ha encontrado que la fase amorfa no presenta orientación preferencial.
- Las medidas del índice de cristalinidad mediante Raman están fuertemente influenciadas por la orientación de los elementos estructurales, por ello se utilizó las medidas de difracción de Rayos-X en configuración microfoco para evitar esta influencia, obteniéndose que las aristas y vértices presentaban

mayor índice de cristalinidad que las paredes celulares, pues su propia morfología impide la formación de estructuras cristalinas regulares.

- Los índices de cristalinidad macroscópicos derivados de las medidas de DSC y WAXS son idénticos y superiores a los determinados mediante espectroscopía Raman.

OBTENCIÓN DEL COEFICIENTE DE EXTINCIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA:

- Ha sido posible evaluar el coeficiente de extinción espectral de espumas en base polietileno desarrollando una técnica experimental basada en medidas en modo transmisión de espectroscopía infrarroja. El valor del coeficiente de extinción no había sido determinado con precisión en investigaciones anteriores en materiales espumados.
- Este coeficiente está directamente relacionado con la conductividad debida al término de radiación, mostrándose como un parámetro de influencia en las propiedades de aislamiento de un material celular, principal aplicación de las espumas poliméricas.
- El coeficiente de extinción es una magnitud espectral, cuyo perfil copia el del propio espectro infrarrojo de la espuma, pudiéndose promediar en un único valor para el rango del espectro analizado.
- El modelo de Glicksman se ha revelado como un modelo válido para la predicción del coeficiente de extinción, tanto para espumas fabricadas por disolución de nitrógeno gas, como para materiales procedentes del proceso de moldeo por compresión. Los errores asociados son del 20%.
- El coeficiente de extinción muestra una fuerte dependencia con el tamaño medio de celda, incrementándose con su disminución. Del mismo modo, la densidad, el color y la composición química de la espuma presentan influencia sobre el valor del coeficiente de extinción.
- El modelo de Rosseland ha mostrado buena capacidad de predicción del término radiativo en espumas en base polietileno. Sin embargo, el modelo de Williams y Aldao sobreestima los valores del término de conductividad asociado a la radiación.
- De este modo, la predicción de la conductividad total basada en el modelo de Rosseland se diferencia de la obtenida experimentalmente en un valor promedio de ±5% para todas las espumas en base polietileno estudiadas. Este

ajuste de los datos teóricos y experimentales dan validez a la medida y obtención del coeficiente de extinción mediante espectroscopía infrarroja en modo transmisión.

EMISIÓN DE VOLÁTILES DE ESPUMAS DE POLIOLEFINA:

- Se han diseñado métodos específicos de medida (test de fogging) y adaptación de los existentes (test de GC/MS) para la realización de un proyecto de investigación en colaboración con Microcel S.A. El objetivo fundamental de este proyecto consistía en disminuir la emisión de volátiles de espumas fabricadas mediante moldeo por compresión de cara a su uso en el sector de automoción.
- Para ello, de forma preliminar se han desentrañado las reacciones de descomposición de todos los agentes incluidos en el proceso, de forma que se ha podido identificar la procedencia de las altas emisiones en estas espumas. Principalmente, corresponden al agente espumante, AZD, en un porcentaje superior al 75%, y de manera más leve al agente de entrecruzamiento (DCP, entre el 4-19%). Estos resultados han sido confirmados con el análisis de espumas de otros procesos industriales y con la identificación de las principales contribuciones mediante espectroscopía de masas.
- Para el estudio del material estándar se dispuso de diferentes configuraciones finales. Así, pudo establecerse que las muestras en bloque y las planchas extremas presentaban mayores emisiones que las muestras rebanadas y las planchas intermedias, respectivamente. Esta emisión es menor a medida que incrementamos la densidad, y ello es debido a que el contenido de agente espumante, AZD, y residuos del mismo se reducen en la formulación para densidades más elevadas.
- Los resultados anteriores presentan acuerdo con los distintos test realizados, GC/MS y fogging. Sin embargo, el efecto del transcurso del tiempo desde la finalización del proceso de espumado reduce los resultados de emisión en los ensayos de GC/MS, con una mayor disminución en espumas rebanadas, que no se traslada el test de fogging. Esto es debido a la distinta naturaleza de los ensayos, teniendo más peso los volátiles analizados en el ensayo cromatográfico que en el de fogging.
- Analizando los parámetros del proceso de espumado, ha podido concluirse que altas temperaturas de espumado en fase II, combinadas con largos tiempos de proceso y con reducción del contenido de AZD tienen un efecto importante en

la disminución de los resultados de emisión mediante GC/MS, ligeramente menores en fogging. Del mismo modo, la eliminación de milímetros de piel y la expansión libre han mostrado reducción de la emisión total.

- Para disminuir aún más la emisión de volátiles, se implementó un sistema de tratamientos térmicos sobre las espumas analizadas, pudiendo observarse que tratamientos a temperatura mayor o igual a 95ºC durante tiempos mayores o iguales a 24 horas daban lugar a una considerable reducción de la emisión. Estos tratamientos se aplicaron sobre muestras con y sin piel, verificándose las mejoras en ausencia de piel.
- Por último, se mostraron los efectos de la drástica reducción de volátiles resultante en muestras termoconformadas y en espumas sometidas a ventilación forzada.
- Con todos los resultados anteriores han podido establecerse una serie de condiciones iniciales *"a medida"* para que las espumas en base poliolefina fabricadas mediante moldeo por compresión puedan cumplir los requisitos establecido por la normativa de automoción. De este modo, se dieron las pautas para disminuir la emisión, que permitieron concluir el proyecto de forma satisfactoria. Estas condiciones se basan principalmente en la elección de parámetros de espumado adecuados, reducción del porcentaje de AZD, favorecer la ventilación de las muestras mediante presentación en rebanado y aplicar, si es necesario, tratamientos térmicos a 95ºC durante tiempos superiores a 24 horas.

Como resumen final podemos concluir que la puesta a punto de las técnicas experimentales de espectroscopía micro-Raman, FTIR, GC/MS y Fogging, y su aplicación a espumas de baja densidad en base poliolefina, han permitido generar nuevos conocimientos científicos de interés, tanto para la comprensión de la relación *fabricación – estructura – propiedades -aplicaciones* de estos materiales, como para el desarrollo de nuevas y mejores espumas de poliolefinas.

Finalizada la investigación, es posible establecer algunos puntos que han quedado abiertos para su estudio posterior en futuras investigaciones:

- Análisis de la microestructura mediante espectroscopía Raman o Infrarroja de materiales, bien procedentes de otros procesos de fabricación, bien en base a otros materiales de interés industrial, como podrían ser el polipropileno, el

poliuretano, etc. En concreto, en esta investigación se han tenido dificultades para la medición Raman de materiales que contenían AZD.

- Estudio del espectro Raman macroscópico para evaluar las diferencias con los resultados obtenidos mediante espectroscopía micro-Raman.
- Realización de un estudio detallado mediante difracción de rayos X en configuración microfoco de los diferentes elementos estructurales de materiales espumados de cualquier naturaleza.
- Estudio y determinación del coeficiente de extinción de otros materiales cuya principal aplicación final sea el aislamiento térmico. Validación de los modelos expuestos y comprobación de su capacidad de predicción. Profundizar en el efecto de los bloqueadores de IR, su dispersión y dimensión en el coeficiente de extinción de Rosseland.
- Análisis de los volátiles emitidos en otros materiales pertenecientes a sectores distintos de la automoción, como podrían ser los elementos de uso deportivo, los juguetes, o cualquier otro que estuviera en contacto directo con el uso humano.
- Desarrollo de materiales con menor emisión de volátiles mediante el uso de agentes espumantes alternativos.

Anexo A

Índice de Abreviaturas.

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

ABS	Acrilo Butil Estireno
$A_{g \text{ ó } u}$	Especies de Simetría
ANAIP	Confederación Española de Empresarios de Plásticos
ASTM	American Society for Testing and Material
ATR	Reflectancia Total Atenuada
AZD	Azodicarbonamida
$B_{1g,2g \text{ ó } 3g}$	Especies de Simetría
$B_{1u,2u \text{ ó}3u}$	Especies de Simetría
BHT	bis-2,6-tert butyl-4-hydroxytoluene
CellMat	Laboratorio de Materiales Celulares
CEN	Comité Europeo de Estandarización
CP	Conducting Polymers
D o ES-X	Normativa del Automóvil Standard Renault
DBL o PBVWL	Normativa del Automóvil Standard Daimler-Chrysler
DCP	Peróxido de dicumilo
DIN	Deutsches Institut für Normung
DIS	Draft International Standard
DMA	Análisis Dinamo-Mecánico
DOP	di-octil-ftalato
DRX	Difracción de Rayos-X
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
EI	Impacto electrónico
EN	Nariz Electrónica
EN	Normativa Europea
EPDM	Monómero Etileno Propileno Dieno
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
EVA	Etilen Vinil Acetato. Copolímero de LDPE y VA
EVOH	Etilen Vinil Alcohol
FC	Celda grande
FID	Detector de ionización de llama
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
FTIR-ATR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier en modo Reflectancia Total Atenuada
FTIR-T	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier en modo Transmisión
FWHH	Altura a media anchura de la banda espectral
GC/MS	Cromatografía de Gases / Espectroscopía de Masas
GC/MS-HS	Cromatografía de Gases / Espectroscopía de Masas en modo Head-Space (espacio en cabeza)
GME o GMW	Normativa del Automóvil Standard General Motors
HD	Alta densidad
HDPE	Polietileno de Alta Densidad
HL	Mezcla al 50% de alta y baja densidad
HLPE	Mezcla al 50% de HDPE y LDPE
i	Modo de vibración inactivo

IR	Infrarrojo
$IR_{a,\ b\ ó\ c}$	Actividad Infrarroja en polarización paralela respecto a los ejes cristalinos a, b o c.
$IR_{\sigma\ ó\ \pi}$	Actividad Infrarroja en polarización perpendicular o paralela
ISO	International Organization of Standardization
LAM	Modo Acústico Longitudinal
LC	Celda pequeña
LD	Baja densidad
LDPE	Polietileno de Baja Densidad
LLDPE	Polietileno Lineal de Baja Densidad
MOS	Metal Oxide Semiconductor
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
MP	Polietileno Metalocénico
m-R	Espectroscopía micro-Raman
n,v,a,na y az	n=negro, v=verde, a=amarillo, na=naranja y az=azul
PA	Poliamida
PA-C o GS	Normativa del Automóvil Standard BMW
PE	Polietileno
PMMA	Polimetilmetacrilato
PO	Poliolefina
POM	Compuesto de partículas orgánicas
PP	Polipropileno
ppb	partes por billón
ppm	partes por millón
PPV o PN	Normativa del Automóvil Standard Porche
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoroetileno
PU	Poliuretano
PV	Normativa del Automóvil Standard Volkswagen
PVA	Polivinil Acetato
PVC	Policloruro de Vinilo
R	Espectroscopía Raman
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
$R_{p\ ó\ d}$	Actividad Raman en configuración polarizada o depolarizada
SAXS	Difracción de Rayos-X a Ángulos Bajos
SCAN	Medida de MS en modo barrido
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SIM	Medida de MS monitorizando un solo ión
SPME	Microextracción en fase sólida
STD	Normativa del Automóvil Standard Volvo
SVOC	Componentes Orgánicos Semivolátiles
TPS	Transient Plane Source
UV	Ultravioleta
VA	Vinil acetato
VDA	Normativa del Automóvil Verband der Automobileindustrie
VOC o COV	Componentes Orgánicos Volátiles
VVOC	Componentes Orgánicos muy Volátiles
VW	Normativa del Automóvil Standard Volkswagen-Audi

WAXS	Difracción de Rayos-X a Ángulos Altos
WHO	World Health Organisation

Anexo B

Índice de Nomenclatura.

ÍNDICE DE NOMENCLATURA

Símbolo	Equivalencia	Unidades
$(1-\lambda)_{DSC}$	Índice de cristalinidad mediante DSC	[adimensional]
$(1-\lambda)_{m\text{-}DRX}$	Índice de cristalinidad mediante m-DRX	[adimensional]
$(1-\lambda)_{\rho}$	Índice de cristalinidad mediante medidas de densidad	[adimensional]
$(1-\lambda)_{Raman}$	Índice de cristalinidad mediante Raman	[adimensional]
$(1-\lambda)_{WAXS}$	Índice de cristalinidad mediante WAXS	[adimensional]
α	Ángulo de orientación de aristas	[º]
a/b	Diámetro celular en dirección paralela/perpendicular al flujo de calor	[adimensional]
$A_{\perp}$	Área integrada de las componentes polarizadas perpendicularmente	[adimensional]
α_a	Contenido de fase amorfa mediante método de Ströbl-Hagedorn	[adimensional]
α_b	Contenido de interfase mediante método de Ströbl-Hagedorn	[adimensional]
α_c	Contenido de fase cristalina mediante método de Ströbl-Hagedorn	[adimensional]
$A_{c\ ó\ a}$	Área integrada cristalina y amorfa en WAXS	[adimensional]
$A_{\|\|}$	Área integrada de las componentes polarizadas paralelamente	[adimensional]
AR	Razón de Anisotropía	[adimensional]
C	Constante de geometría celular	[adimensional]
χ^2	Bondad del ajuste mediante el algoritmo de Levenberg-Marquardt	[adimensional]
χ_c	Índice de cristalinidad	[adimensional]
δ	Espesor de pared	[µm]
$\delta\,(CH_2)$	Frecuencia de vibración modo bending (tijereteo o flexión)	[cm^{-1}]
ΔH^0	Entalpía de fusión de un cristal infinito PE	[J/g]
ΔH_{exp}	Entalpía de fusión experimental	[J/g]
ε	Emisividad	[adimensional]
E_1, E_0	Energía de los niveles vibracionales	[J]
$e_{b\ ó\ b,\lambda}$	Emisión del cuerpo negro media o espectral	[W/m^2]
E_G	COV´s del ensayo PV 3341	[µg C/g]
ϕ	Tamaño medio de celda	[µm]
f_e	Fracción de masa en las aristas	[adimensional]
G	Depósito de Fogging DIN 75201-B	[mg]
G_0	Masa de la lámina de fogging antes del ensayo DIN 75201-B	[mg]
G_1	Masa de la lámina de fogging después del ensayo DIN 75201-B	[mg]
$\gamma_r\,(CH_2)$	Frecuencia de vibración modo rocking (balanceo)	[cm^{-1}]
$\gamma_t\,(CH_2)$	Frecuencia de vibración modo twisting (torsión)	[cm^{-1}]
$\gamma_w\,(CH_2)$	Frecuencia de vibración modo wagging (aleteo)	[cm^{-1}]
I	Intensidad del espectro	[u.a.]
$I_{a,\,b,\,c}$	Contenido de fase amorfa, cristalina e interfase en materiales orientados	[adimensional]
I_{XXXX}	Área integrada de la banda espectral genérica XXXX cm^{-1}	[adimensional]
$I_{0\ y\ t}$	Intensidad incidente y transmitida	[u.a.]

I^{co}_c	Contenido de fase cristalina ortorrómbica en la aproximación de Lagarón	[adimensional]
K	Coeficiente de Extinción	[cm^{-1}]
K(G)	Pendiente de la recta de calibrado en PV 3341	[l/g]
K´	Factor de corrección en la aproximación de Lagarón	[adimensional]
$K_{Aristas}$	Coeficiente de Extinción asociado a las aristas	[cm^{-1}]
$K_{e,\lambda}$	Coeficiente de Extinción espectral	[cm^{-1}]
$K_{e,R}$	Coeficiente de Extinción medio de Rosseland	[cm^{-1}]
K_G	Coeficiente de Extinción de Glicksman	[cm^{-1}]
Kparedes ó $K_H K_w$	Coeficiente de Extinción asociado a las paredes	[cm^{-1}]
K_w	Coeficiente de Extinción de la plancha sólida	[cm^{-1}]
L	Espesor de la muestra	[mm]
m/z	Relación de masa / carga	[adimensional]
MFI	Índice de fluidez del material	[g/10 min]
ν	Frecuencia de la transición electrónica	[cm^{-1}]
n	Índice de refracción	[adimensional]
N	Evaluación de olor PV 3900	[adimensional]
n´	Grados de libertad	[adimensional]
ν_+ (C-C) o (CH_2)	Frecuencia de vibración modo skeletal (esqueletal)	[cm^{-1}]
ν_a (C-C) o (CH_2)	Frecuencia de vibración stretching (elongación) antisimétrico	[cm^{-1}]
ν_s (C-C) o (CH_2)	Frecuencia de vibración stretching (elongación) simétrico	[cm^{-1}]
θ	Ángulo de difracción en experimentos de Rayos-X	[º]
$q_r(x)$	Flujo radiativo	[W/m^2]
ρ	Razón de Depolarización	[adimensional]
r	Fracción de energía reflejada	[adimensional]
R´	Frecuencia de vibración modo rotación	[cm^{-1}]
R^2	Coeficiente de correlación del ajuste	[adimensional]
ρ_f	Densidad de la espuma	[kg/m^3]
ρ_s	Densidad de la plancha sólida	[kg/m^3]
σ	Constante de Stefan-Boltzmann	[W/m^2K^4]
T	Temperatura	[K o ºC]
t	Fracción de energía reflejada	[adimensional]
τ o $\tau_{n,\lambda}$	Transmitancia	[adimensional]
T´	Frecuencia de vibración modo traslación	[cm^{-1}]
T_m	Temperatura de fusión de la muestra	[ºC]
T_N	Fracción de energía en la interfase sólido-gas	[adimensional]
t_R	Tiempo de retención	[min]
V_g	Fracción de volumen de gas	[adimensional]
V_s	Fracción de volumen de sólido	[adimensional]
ω	Índice de refracción	[adimensional]
x	Número de celdas	[adimensional]
ξ	Espesor de la membrana sólida	[μm]
λ	Longitud de onda	[nm]
$\lambda_{aristas}$	Conductividad debida a la conducción del sólido en aristas	[W/mK]

$\lambda_{Conducción}$	Conductividad debida a la conducción de gas y sólido	[W/mK]
$\lambda_{Convección}$	Conductividad debida a la convección del gas	[W/mK]
λ_{f}	Conductividad espuma	[W/mK]
$\lambda_{g\ ó\ aire}$	Conductividad debida a la conducción de gas aire	[W/mK]
λ_{gas}	Conductividad debida a la conducción de gas	[W/mK]
$\lambda_{paredes}$	Conductividad debida a la conducción del sólido en paredes	[W/mK]
$\lambda_{r\ Exp}$	Conductividad de Radiación experimental	[W/mK]
$\lambda_{r\ Rosseland}$	Conductividad de Radiación del modelo de Rosseland	[W/mK]
$\lambda_{r\ WyA}$	Conductividad de Radiación del modelo de Williams y Aldao	[W/mK]
$\lambda_{Radiación\ ó\ r}$	Conductividad debida a la radiación	[W/mK]
$\lambda_{RadiaciónWyA}$	Conductividad de Radiación del modelo de Williams y Aldao	[W/mK]
λs	Conductividad plancha sólida	[W/mK]
λ_{s}	Conductividad debida al polímero sólido	[W/mK]
$\lambda_{sólido}$	Conductividad debida a la conducción del sólido en aristas y paredes celulares	[W/mK]
λ_{t}	Conductividad total	[W/mK]
$\lambda_{t\ Exp}$	Conductividad total experimental	[W/mK]
$\lambda_{t\ Rosseland}$	Conductividad total aplicando modelo de Rosseland	[W/mK]
$\lambda_{TotalExp}$	Conductividad experimental total	[W/mK]