UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA, CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA

TESIS DOCTORAL

CARACTERIZACIÓN Y MODELIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS DE ESPUMAS CON BASE POLIETILENO.

OVIDIO A. ALMANZA MONTERO

VALLADOLID, OCTUBRE DE 2000

CARACTERIZACIÓN Y MODELIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS DE ESPUMAS CON BASE POLIETILENO.

OVIDIO A. ALMANZA MONTERO
Director: José Antonio de Saja Sáez.
Codirector: Miguel Ángel Rodríguez Pérez.

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

Valladolid, Octubre de 2000.

A mi esposa e hija.
A mi madre.
Mis tres hermosas mujeres.

Agradecimientos.

Afortunadamente tenemos la oportunidad de agradecer a las personas que directa e indirectamente contribuyen al buen desarrollo y final de éste tipo de trabajos. Y es que por mi parte no podría dejar de citar la invaluable colaboración, la amistad, el interés en el trabajo, entre otras cosas, que he recibido del profesor José Antonio de Saja Saez, director de la presente investigación y tesis. Gracias profesor por su apoyo.

Para mi codirector, Miguel Ángel Rodríguez Pérez, me hacen falta palabras para expresar mi enorme satisfacción de haber trabajado a su lado. A él, más que a ningún otro, debo el amor que ahora siento por los polímeros en general. Gracias por sus discusiones sobre el tema, gracias por su apoyo, gracias por sus palabras de ánimo, gracias por su amistad, gracia y mil gracias para éste doctor que hoy por hoy he de llevarlo siempre pendiente. Gracias Miguel Ángel.

Por otro lado, es menester recordar que esta tesis no hubiese sido posible sin la colaboración de dos grandes entidades:

1. *Al Instituto Colombiano Para la Ciencia y la Tecnología (COLCIENCIAS), entidad que me presto soporte económico a través de sus programas de becas.*

2. *A la Universidad Nacional de Colombia, de la cual me siento orgulloso de formar parte de su ilustre cuerpo de profesores.*

Mención especial merecen en general el grupo de personas miembros del Departamento de Física de la Materia Condensada y de otras instituciones:

Al Doctor N. J. Mills, profesor de la Universidad de Birmingham, por su ayuda en el desarrollo del modelo de expansión térmica.

A Zote Foams (Croydon, U. K.) por el suministro de los materiales objeto de esta investigación.

A Blanca Calvo gracias hija por tenerme paciencia en mis exigencias; sin tu ayuda hubiese representado una labor tediosa la caracterización microscópica de nuestros materiales.

A Emi Andrés, gracias mija. Dios te puso en el lugar idóneo para ti. Desde allí puedes ayudar a solucionar los problemas de los demás y se que disfrutas haciéndolo.

A Laura Izaguirre, gracias mijita por tu apoyo experimental en las mediciones de propiedades mecánicas a bajas velocidades de deformación.

Al grupo de profesores del Centro Catalán del plástico, en especial al Doctor José Ignacio Velasco y al ilustre caballero David Arencón, un fuerte abrazo por sus valiosas ayudas en la realización de ensayos de impacto.

A mi compadrito, Luis Orlando Arcos, ofreces muchas cosas que son oportunas y necesarias para el bienestar humano.

A mi pupila, Beatriz Vidal, por la ayuda recibida en la preparación de las muestras para la caracterización microscópica de la matriz polimérica.

En fin quiero agradecer a todos los que me han dado su amistad pudiendo saber que contaba con ellos.

Por último, pero la más importante, es mi enorme satisfacción de contar con una maravillosa esposa y una hermosa hija a quienes prometo no desatender más. Gracias Martha, gracias preciosa mujer, tu también has terminado tu particular tesis y gracias a mi hija de 4 años, a Dahizé, a ella y por ella, todo lo que haga.

ÍNDICE.

Pág.

CAPÍTULO 2. CONCEPTOS GENERALES. .....###

2.1. GENERALIDADES SOBRE LOS POLÍMEROS. 222
2.1.1. Introducción. 222
2.1.2. Polímeros. 222
2.1.3. Los plásticos y su clasificación. 222
Termoplásticos. 222
Termoestables. 222
Elastómeros. 222
2.1.4. Polímeros base de las espumas estudiadas. 222
Polietileno PE. 222
Mezcla de LDPE y HDPE (HLPE). 222
Copolímero etileno acetato de vinilo (EVA). 222
2.2. ESPUMAS POLIMERICAS. 222
2.2.1. ***El procesado de las espumas de poliolefinas. 222***
a) ***Proceso de expansión a partir de nitrógeno gas. 222***
b) ***Proceso de extrusión a partir de líquidos. .....***
c) ***Proceso semicontinuo, entrecruzado por irradiación. .....***
d) ***Proceso semicontinuo, entrecruzado químico. .....***
e) ***Proceso de moldeo por compresión. .....***
f) ***Proceso de moldeo por inyección. .....***
g) ***Proceso de espumado en estado sólido. .....***
2.3. CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS BÁSICAS DE LAS ESPUMAS..
2.3.1. Forma, tamaño y topología. .....
2.4. REFERENCIAS.

CAPÍTULO 3. PROCESO DE ESPUMADO POR DISOLUCIÓN DE NITRÓGENO A ALTA PRESIÓN.

3.1. INTRODUCCIÓN. .....
3.2. PROCESO POR DISOLUCIÓN DE NITRÓGENO.....
3.2.1 Fase 1. Extrusión y Entrecruzado. .....
Extrusión. .....
Entrecruzado. .....
3.2.2. Fase 2. Disolución de nitrógeno en las planchas sólidas. .....
3.2.3. Fase 3. Expansión. .....
3.3. PARÁMETROS CONTROLABLES. .....
3.3.1. Control de la densidad. .....
3.3.2. Control del tamaño medio de celda. .....
3.3.3. Control del color. .....
3.4. NOMENCLATURA. .....
3.4.1. Letras. .....
3.4.2. Dígitos. .....
3.4.3. Grado. .....
3.5 MATERIALES ESTUDIADOS. .....
3.6. ÁREAS DE MAYOR APLICACIÓN DE LAS ESPUMAS LD. .....

3.7. REFERENCIAS. .....

CAPÍTULO 4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

4.1. INTRODUCCIÓN. .....
4.2. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA. .....
4.2.1. Determinación de la estructura celular. .....
4.2.1.1. Tipo de celda. .....
4.2.1.2. Tamaño medio de celda (ϕ). .....
Método de las Intersecciones. .....
Distribución de Tamaño de Celda, Tamaño Medio, homogeneidad y Anisotropía. .....
4.2.1.3. Espesor medio de pared (ξ). .....
4.2.1.4. Fracción de material sólido en las aristas de la celda, (f_s). .....
Método de Determinación del diámetro efectivo de las aristas (ϕ_s).
4.2.2. Estudio de las características de la matriz polimérica. .....
4.2.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Medidas de Tm y del índice de Cristalinidad. .....
MÉTODO 1. Identificación del polímero base. .....
MÉTODO 2. Comportamiento en fusión de la matriz polimérica.
4.2.2.2. Difracción de rayos X a ángulos altos (WAXD). .....
4.2.2.3. Identificación del polímero base y determinación del coeficiente de extinción por espectroscopía infrarroja. .....
Medida del coeficiente de extinción. .....
4.2.2.4. Medida del espesor de las lamelas cristalinas mediante espectroscopía Raman.
4.2.2.5. Morfología de la fase cristalina. .....
4.3. CARACTERIZACIÓN MACROSCÓPICA. .....
4.3.1. Densidad. .....
4.3.2. Propiedades térmicas.
4.3.2.1. Conductividad térmica.
4.3.2.2. Expansión térmica (TMA).
4.3.3. Propiedades mecánicas.
4.3.3.1. Ensayos en compresión a bajas velocidades de deformación.

a) ***Pendiente de la parte inicial de las curvas esfuerzo-deformación para el ciclo i-ésimo E^i.***

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

c) ***Deformación residual para el ciclo i-ésimo (nr^i).***

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

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

f) ***Diagramas de absorción de energía.***

g) ***Construcción de los diagramas de absorción de energía.***

4.3.3.2. Ensayos de Impacto por Caída de Dardo.

Ensayos a rotura.

Ensayos de rebote en indentación.

a) ***Ensayo de rebote en indentación (cabezal estrecho).***

b) ***Ensayo de rebote en indentación (cabezal ancho).***

Determinación de las curvas de amortiguamiento.

4.3.3.3. Análisis dinámico mecánico (DMA).

4.4. REFERENCIAS.

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA.

5.1. CARACTERÍSTICAS DE LA PLANCHA SÓLIDA.

5.1.1. INTRODUCCIÓN.

5.1.2. ESPESOR Y DENSIDAD.

5.1.3. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

5.1.3.1 Identificación del polímero base.

Planchas basadas en LDPE (LD) y polietileno metalocénico (MP).

Planchas basadas en HDPE (HD).

Planchas basadas en mezclas de LDPE y HDPE (HL).

Planchas basadas en el copolímero EVA (muestras EVA y VA).

5.1.3.2 Comportamiento en fusión de las planchas sólidas obtenidas a partir de las espumas.

5.1.4. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

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

5.1.5.1. Orientación del polímero base (LDPE).

5.1.6. ESTUDIOS POR RAMAN DE LOS ESPESORES DE LAS LAMELAS CRISTALINAS.

5.1.7. CONCLUSIONES.

5.1.8. REFERENCIAS.

5.2. ESTRUCTURA CELULAR.

5.2.1. INTRODUCIÓN.

5.2.2. TIPO DE CELDA.

5.2.3. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE CELDA.

5.2.4. ANISOTROPÍA CELULAR.

5.2.5. TAMAÑO MEDIO DE CELDA.

5.2.6. ESPESOR MEDIO DE LAS PAREDES DE LAS CELDAS.

5.2.7. FRACCIÓN DE MASA EN LAS ARISTAS.

5.2.8. GEOMETRÍA APROXIMADA DE LAS CELDAS.

5.2.9. CONCLUSIONES.

5.2.10. REFERENCIAS.

5.3. CARACTERÍSTICAS DE LA MATRIZ POLIMÉRICA.

5.3.1. INTRODUCCIÓN.

5.3.2. ESPESOR Y DENSIDAD.

5.3.3. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

5.3.4. IDENTIFICACIÓN DEL POLÍMERO BASE POR ESPECTROSCOPÍA INFRARROJO (IR).

5.3.5. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

5.3.5.1. Forma y tamaño de los agregados cristalinos.

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

5.3.7. ESTUDIOS POR RAMAN DE LOS ESPESORES DE LAS LAMELAS CRISTALINAS.

5.3.8. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA).

5.3.8.1. Identificación y análisis de las transiciones α y β.

5.3.8.2. Determinación de las propiedades mecánicas.

5.4. CONCLUSIONES.

5.5. REFERENCIAS

CAPÍTULO 6. PROPIEDADES TÉRMICAS.

6.1. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.

6.1.1. INTRODUCCIÓN.

6.1.2. REVISIÓN DE LOS MODELOS TEÓRICOS.

6.1.2.1. Convección.

6.1.2.2. Conducción a través de la fase gaseosa.

6.1.2.3. Conducción a través de la fase sólida.

6.1.2.4. Conducción a través de la fase sólida y gaseosa.

6.1.2.5. Transferencia por radiación.

6.1.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

6.1.3.1. Efecto de la Densidad.

6.1.3.2. Efecto del Tamaño Medio de celda.

6.1.3.3. Efecto de la Composición Química.

6.1.3.4 Efecto del tipo de polietileno (morfología de la matriz).

6.1.3.5. Efecto del negro de carbono.

6.1.3.6. Efecto del espesor.

6.1.4. DISCUSIÓN.

6.1.4.1. Convección.

6.1.4.2. Conducción a través de las fases sólida y gaseosa.

6.1.4.3. Transferencia por radiación.

6.1.5. PREDICCIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.

6.1.6. CORRELACION TEORIA – EXPERIMENTO.

6.1.6.1. Efecto de la densidad.

6.1.6.2 Efecto del tamaño medio de celda.

6.1.6.3. Efecto de la fracción de masa en las aristas.

6.1.6.3. Efecto de la composición química.

Efecto del índice de refacción (w).

Efecto del coeficiente de extinción dek plástico (a).

6.1.6.4. Efecto de la carga de carbón.

6.1.6.4. Efecto del espesor.

6.1.7. ANÁLISIS.

6.1.8. CONCLUSIONES.

6.1.9. REFERENCIAS

6.2. EXPANSIÓN TÉRMICA.

6.2.1. INTRODUCCIÓN.

6.2.2. ASPECTOS TEÓRICOS.

6.2.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES.

6.2.4. CONCLUSIONES.

6.2.5. REFERENCIAS.

CAPÍTULO 7. PROPIEDADES MECÁNICAS.

7.1. PROPIEDADES MECÁNICAS A BAJAS VELOCIDADES DE DEFORMACIÓN.

7.1.1. RELACIÓN ESFUERZO – DEFORMACIÓN

7.1.1.1. Zona lineal (Zona I).

7.1.1.2. Punto de colapso.

Colapso elástico:

***Colapso plástico*:**

***Colapso frágil*:**

7.1.1.3. Zona pos - colapso (Zona II).

7.1.1.4. Zona de densificación (zona III).

7.1.2. MODELOS TEÓRICOS.

7.1.2.1. Modulo de elasticidad (Zona lineal)

7.1.2.2. Punto de colapso.

7.1.2.3. Zona pos - colapso.

7.1.2.4. Densificación.

7.1.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

7.1.3.1. Zona lineal.

a. ***Efecto de los factores relacionados con las condiciones de experimentación sobre E_f.***

Efecto de la historia mecánica.

b. ***Efecto de los factores relacionados con el material.***

Efecto de la densidad.

Efecto de la composición química.

Efecto de la cristalinidad.

7.1.3.2. Punto de colapso.

a. ***Efecto de los factores relacionados con las condiciones de experimentación.***

Efecto de la historia mecánica.

b. ***Efecto de los factores relacionados con el material.***

Efecto de la densidad.

Efecto de la cristalinidad.

7.1.3.3. Zona pos - colapso.

a. ***Efecto de los factores relacionados con las condiciones de experimentación sobre la energía.***

Efecto de la historia mecánica.

b. ***Efecto de los factores relacionados con el material sobre la energía.***

Efecto de la densidad.

c. ***Efecto de los factores relacionados con las condiciones de experimentación sobre la presión del gas en las celdas.***

Efecto de la historia mecánica.

7.1.3.4. Zona de densificación.

Efecto de la historia mecánica.

Efecto de la densidad.

7.1.3.5. Deformación residual.

7.1.4. CORRELACIÓN TEORÍA – EXPERIMENTO.

7.1.4.1. Zona Lineal.

7.1.4.2. Punto de colapso.

Efecto de la densidad.

Efecto de la Cristalinidad.

7.1.4.3. Pos - Colapso.

A. ***Efecto de los factores relacionados con las condiciones de experimentación sobre la energía.***

Efecto de la historia mecánica.

B. ***Efecto de los factores relacionados con el material sobre la energía.***

Efecto de la densidad.

C. ***Efecto de los factores relacionados con las condiciones de experimentación sobre la presión.***

Efecto de la historia mecánica.

7.1.4.4. Densificación.

7.1.5. CONCLUSIONES.

7.1.6. REFERENCIAS.

7.2. IMPACTO.

7.2.1. INTRODUCCIÓN.

7.2.2. MODELOS TEÓRICOS.

7.2.2.1. Rotura.

7.2.2.2. Indentación

7.2.2.3. Amortiguamiento.

7.2.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

7.2.3.1. Rotura.

a. ***Resistencia a la Rotura y Tenacidad.***

b. ***Efecto de la densidad.***

c. ***Efecto de la composición química.***

d. ***Efecto de la cristalinidad.***

e. ***Otras observaciones.***

f. ***Conclusiones de rotura.***

7.2.3.2. Ensayos de rebote en indentación.

a. ***Módulo de elasticidad.***

b. ***Efecto de la densidad.***

c. ***Efecto del diámetro de dardo.***

d. ***Efecto de la composición química.***

e. ***Efecto de la cristalinidad.***

f. ***Comparación del módulo de elasticidad obtenidos en ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación e Impacto.***

g. ***Conclusiones a los ensayos de rebote.***

7.2.3.3. Curvas de amortiguamiento dinámico.

7.2.4. REFERENCIAS.

CAPITULO 1.

INTRODUCCIÓN.

Los polímeros, en la forma de plásticos, gomas, fibras y espumas, por sus cualidades de versatilidad, duración, resistencia específica y bajo coste, son materiales idóneos en la construcción, industria de la automoción, aislamientos, embalajes, tuberías, etc.

Los materiales espumados en particular, son algunos de los materiales de estudio del Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid, centro donde se ha desarrollado esta investigación. Espumas con base poliolefina, policlocluro de vinilo, espumas metálicas, entre otras, son la base de un actual macroproyecto del Departamento encaminado a la caracterización y modelización de las propiedades macroscópicas y microscópicas de estos materiales celulares.

Dentro de este esquema de actuación se nos propuso realizar un detallado estudio sobre la estructura y propiedades de unas espumas, en base polietileno y copolímeros, producidas en un especial proceso de disolución de nitrógeno a alta presión en la empresa Zote Foams (Croydon (Londres, U. K); filial transformadora en Zaragoza, España).

El análisis de estos materiales habría de satisfacer dos objetivos generales:

1. Determinar experimental y teóricamente la relación estructura – propiedades, principalmente de naturaleza industrial, con la consecuente propuesta de mejora de éstas últimas.
2. Intentar que la caracterización macroscópica de los materiales objeto de nuestra investigación pudiera ser utilizada por la empresa productora de estas espumas como herramienta de calidad y mejora en su desarrollo industrial.

Para cumplir con el primero de los objetivos generales, se realizaron determinaciones microscópicas de la matriz sólida, componente esencial de las espumas, así como de la estructura celular de éstas, con resultados hasta ahora inéditos.

En relación con el segundo de los objetivos, es política de la empresa Zote Foams conocer mejor lo que vende, saber de las ventajas y limitaciones de sus productos y así definir, en su sector industrial, la garantía de funcionamiento y adecuabilidad de sus espumas poliméricas.

* * *

Hoy en día es posible espumar prácticamente cualquier material polimérico. Ahora bien para cada aplicación específica, los requerimientos de uso, la facilidad o dificultad en la producción y el costo de los productos finales, condiciona la elección del tipo de resina y el proceso de manufacturación[1].

En este sentido, los materiales con base poliolefina han fundamentado su éxito en su versatilidad de proceso y posibilidad de termoconformado para conseguir un rango de propiedades y formas diversas, que difícilmente pueden ser conseguidos a partir de los tradicionales metales[2-3]. Las espumas basadas en polietileno y polipropileno por ejemplo, son usadas en la construcción, embalaje, deporte y ocio, automóvil, etc.

A pesar del abanico de aplicaciones y del carácter esencial de sus propiedades, es menester citar que hoy en día no es completa la comprensión del comportamiento físico de estos materiales. La dependencia funcional de las propiedades mecánicas y térmicas con la arquitectura celular, con la configuración cristalina - amorfa, entre otras correlaciones, son ejemplos de aspectos que aún no están completamente entendidos y donde la vía empírica es la base actual de su tecnología.

Por todo lo anterior, se nos propuso investigar en un grupo de espumas, en esta línea poliolefinica, generadas en un proceso industrial específico que se caracteriza po conseguir una arquitectura celular homogénea, lo cual debía, en principio, facilitar la explicación teórica de las propiedades.

En esta filosofía elaboramos un esquema de investigación que esencialmente pasaba por:

1. Establecer un método de trabajo que nos permitiera la caracterización efectiva, tanto macroscópica como microscópica, de un conjunto de espumas de poliolefinas significativas, previamente seleccionadas en los catálogos Zote Foams.

   Para su **caracterización microscópica** se propuso:

   a. Identificar al polímero base de los materiales en estudio mediante técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectroscopía IR. En general los catálogos industriales se publican con una periodicidad superior a la de los procesos tecnológicos y por ello sus valoraciones solo son indicativas.

b. Valorar mediante difracción de rayos X a ángulos altos (WAXD) la posible orientación de la fase cristalina en los materiales y en las correspondientes espumas objeto de estudio, consecuencia de sus procesos de fabricación.

c. Caracterizar mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía Raman, análisis dinámico mecánico (DMA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), la morfología del polímero base constituyente de los materiales estudiados.

d. Caracterizar mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) la arquitectura celular de los materiales bajo estudio.

En la **caracterización macroscópica** nuestro interés se centró en:

a. Estudiar experimental y teóricamente las propiedades térmicas de las espumas (conductividad y expansión térmica).

b. Analizar las propiedades mecánicas para tres tipos de solicitaciones externas: compresión a bajas velocidades de deformación, ensayos de impacto por caída de dardo y vibraciones de bajas frecuencia (DMA).

2. Tratar de esclarecer los mecanismos físicos que controlan cada una de las propiedades físicas bajo estudio, factor que va a resultar clave en la posible optimización de los productos estudiados.
3. Determinar, en lo posible, relaciones sin parámetros ajustables entre las características microscópicas y macroscópicas del material.
4. Establecer, en aquellos casos en los que resultara posible, una serie de criterios que nos permitieran seleccionar los materiales más adecuados para una determinada aplicación y proponer nuevas formulaciones con mejores propiedades.

Los materiales caracterizados son espumas comerciales de origen, manufacturados por la empresa Zote Foams (Croydon (Londres, U. K)). En total hemos estudiado 23 espumas, en el rango de densidades entre 15 y 80 kg/m^3, producidas a partir de un proceso de disolución de nitrógeno a alta presión, y con composiciones químicas basadas en polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), Mezcla de LDPE y HDPE (denominadas HL), copolímeros etileno acetato de vinilo (EVA), y polietileno obtenido mediante catálisis metalocénica (MP).

* * *

La presente memoria se ha dividido en ocho capítulos, que tratan de exponer nuestras investigaciones realizadas durante los últimos tres años.

Considerando la Introducción como primer capítulo, en el segundo se presenta una revisión teórica de los conceptos fundamentales relacionados con los materiales plásticos, técnicas de espumado y características geométricas básicas de las espumas. Los parámetros microscópicos básicos de estos materiales, sus propiedades, principales aplicaciones, aspectos fundamentales que se deben considerar en el estudio de la estructura celular y las principales características de los materiales poliméricos base de las espumas estudiadas también se encuentran en éste capítulo

En el tercer capítulo se resumen las principales características de las espumas estudiadas en este trabajo, así como el proceso de manufacturado base de su producción. Los aspectos fundamentales relacionados con las técnicas experimentales, así como los métodos de ensayo utilizados en la caracterización, tanto microscópica como macroscópica, se resumen en el capítulo cuarto.

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

El capítulo quinto se dedica a la caracterización microscópica de las planchas sólidas origen de las espumas estudiadas (apartado 5.1), de la estructura celular de las espumas (apartado 5.2) y de la matriz polimérica de las espumas y su respuesta a vibraciones de baja frecuencia (apartado 5.3). Las propiedades térmicas se presentan en el capítulo sexto; en el apartado 6.1 se estudia la conductividad y en el 6.2 la expansión térmica. El capítulo séptimo se dedica al estudio de las propiedades mecánicas para dos tipos de solicitaciones diferentes: ensayos a bajas velocidades de deformación (apartado 7.1) e impacto por caída de dardo (apartado 7.2). En estos dos últimos capítulos se establecen las relaciones entre las características microscópicas de las espumas y sus propiedades y además se establecen los mecanismos que controlan cada propiedad.

Finalmente el capítulo (capítulo 8), recoge las conclusiones más relevantes de esta investigación.

[1] *Kishan, C. Khemani; "Polymeric foams", Science and Technology, American Chemical Society, Washington, D. C. (1997).*

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

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

CAPITULO 2.

CONCEPTOS GENERALES.

2.1. GENERALIDADES SOBRE LOS POLÍMEROS.

2.1.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo y con el objeto de introducir el lenguaje y revisar los conceptos básicos que aparecerán a lo largo de esta memoria, se tratarán brevemente algunos temas tales como: los polímeros y sus aplicaciones (apartado 2.1), técnicas de espumado (apartado 2.2) y caracterización geométrica básica relativa a las espumas (apartado 2.3).

2.1.2. POLÍMEROS.

La palabra **polímero** deriva de los términos griegos "poli" y "meros", que significan mucho y partes respectivamente. Un **polímero** es una **sustancia** compuesta de macromoléculas con largas secuencias de una o más especies de átomos o grupos de ellos, enlazados unos con otros por enlaces primarios, usualmente covalentes. Por otra parte estas cadenas pueden estar conectadas entre si mediante enlaces intermoleculares más débiles. El énfasis sobre la palabra sustancia en esta definición, es para resaltar que aunque la palabra polímero y macromolécula son usadas indistintamente, la última se refiere a las moléculas de la cual están construidos los primeros[1].

Los polímeros son así pues, moléculas gigantes constituidas por una multitud de unidades de repetición (unidad repetitiva) con pesos moleculares por lo menos 100 veces superior al de las moléculas pequeñas como el agua o el etanol.

Los polímeros se pueden encontrar en forma natural o sintéticos. Entre los polímeros naturales citar las proteínas (constituidas por unidades repetitivas de aminoácidos), las fibras naturales como la lana y la seda, las fibras vegetales como el lino y el algodón, el almidón, etc.

Los polímeros sintéticos son las macromoléculas sintetizadas artificialmente por el hombre y forman la base de los materiales plásticos de interés industrial. Suelen tener un elevado peso molecular, generalmente comprendido entre 10000 y 500000 uma, (aunque puede ser superior) y están constituidas por una o varias unidades repetitivas dispuestas a lo largo de la cadena molecular[2-5].

Si la unidad repetitiva que conforma el polímero es la misma a lo largo de toda la macromolécula, al polímero así formado se le denomina **homopolímero**, mientras que si está formado por dos o más unidades repetitivas diferentes, se habla de un **copolímero**.

La tabla 2.1 ilustra la unidad repetitiva de algunos polímeros comerciales y su formula química, en general constituida por n veces la unidad repetitiva.

Unidad Repetitiva	Fórmula Química	Nombre, Tipos y Siglas	Aplicaciones
$-CH_2-CH_2-$	$(-CH_2-CH_2-)n$	Polietileno (poliolefina) HDPE, LDPE.	Botellas y filmes, aislante eléctrico, objetos moldeados.
$-CH_2-CH(CH_3)-$	$[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$	Polipropileno (poliolefina) PP.	Usos similares al polietileno; menor densidad y rigidez.
$-CH_2-CH(C_6H_5)-$	$[CH_2-CH(C_6H_5)]_n$	Poliestireno (estirénico) PS.	Objetos moldeados y baratos, filmes, muebles, partes en equipos de comunicación.
$-CH_2-CH(Cl)-$	$[CH_2-CH(Cl)]_n$	Policloruro de vinilo (vinílico) PVC	Tubos y canales de agua, botellas, juguetes.
$-CH_2-C(CH_3)_2-$	$[CH_2-C(CH_3)_2]_n$	Poliisobutileno (poliolefina) PIB ó IIR.	Elastómeros
$-O-CH_2-CH_2-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-$	$[-O-CH_2-CH_2-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-]_n$	Polietilen Tereftalato (poliester) PET	Fibras textiles, botellas, filmes.
$-NH-C(=O)-O-(R)-O-C(=O)-NH-A_r-$	$[-NH-C(=O)-O-(R)-O-C(=O)-NH-(A_r)-]_n$	Poliuretano (poliuretano) PUR; R= poliéter o poliester.	Plásticos, Elastómeros, adhesivos y recubrimientos.
$-(CH_2-CH_2)-(CH_2-CH(OCOCH_3))-$	$(CH_2-CH(O-COCH_3))n$	Etileno acetato de vinilo (estadístico) EVA	Mangueras y tuberías flexibles, partes para calzado.

Tabla 2.1. Polímeros sintéticos. Unidad repetitiva, fórmula química, nombres, siglas y algunas aplicaciones.

2.1.3. LOS PLÁSTICOS Y SU CLASIFICACIÓN.

Existen diversas maneras de clasificar a los materiales plásticos. Una de ellas está basada en su arquitectura molecular. Haciendo énfasis en sus propiedades físicas: elasticidad, dureza, comportamiento térmico, etc., se puede englobar los polímeros en tres grandes grupos principales, denominados **termoplásticos**, **termoestables** y **elastómeros**.

Termoplásticos.

Son polímeros lineales o ramificados, sin reticulaciones. Estos materiales adquieren un estado líquido – viscoso cuando son sometidos al calor; elevando su temperatura por encima de su temperatura de ablandamiento (temperatura de fusión T_m para el caso de polímeros semicristalinos y temperatura de transición vítrea T_g para el caso de polímeros amorfos), se les puede dar una forma geométrica que se mantendrá cuando el polímero se enfríe por debajo de aquella temperatura crítica. Es importante recordar que éste es un proceso físico reversible.

Los termoplásticos constituyen el grupo más importante de los plásticos comerciales, lo que se debe en parte a la facilidad y versatilidad de su transformación. Dentro de este grupo se encuentran las poliolefinas, el PVC, el poliestireno, entre otros.

Termoestables

Son polímeros con moléculas interconectadas que se obtienen mediante la generación de enlaces cruzados entre moléculas adyacentes del polímero. Estos enlaces son de tipo primario, generalmente covalentes, de elevada energía de disociación (≈300 – 500 kj/mol)[5,6], por lo que estos materiales no pueden fluir con facilidad cuando son calentados, a menos que se alcance su temperatura de descomposición. Algunos de los polímeros termoestables más comunes son los poliésteres, las aminas, los poliuretanos, entre otros.

Elastómeros.

También conocidos como cauchos, son sustancias que al igual que los termoestables poseen cadenas entrecruzadas, aunque en menor proporción, lo que les da mayor movilidad de segmentos de cadena cuando su temperatura está por encima de una temperatura característica (temperatura de transición vítrea T_g).

La característica fundamental de los elastómeros es que se deforman rápidamente si se les aplica una fuerza y se recuperan de forma casi instantánea cuando cesa ésta acción. En este grupo se encuentran el polisopreno, el butadieno, el butadieno – estireno (caucho BS o SBR), entre otros.

2.1.4. POLÍMEROS BASE DE LAS ESPUMAS ESTUDIADAS.

Poliolefinas

Las poliolefinas son termoplásticos resultantes de la polimerización del grupo $-CH=CH-$, sin sustituyentes o con sustituyentes apolares (-CH_3, en el caso del polipropileno). Las poliolefinas se caracterizan por una buena resistencia química, unas importantes propiedades mecánicas y un buen poder de aislamiento eléctrico. Se pueden conformar con facilidad con casi todos los procedimientos convencionales y su precio es económico; por estas razones han tenido una amplia aceptación y hoy en día es el grupo de plásticos con mayor volumen de producción.

Aun cuando existen algunas poliolefinas especiales, básicamente los más utilizados son el polietileno PE en sus distintas variables, el polipropileno PP y los copolímeros de etileno acetato de vinilo (EVA).

Polietileno PE.

Existe abundante información sobre esta poliolefina[3,5,7-10]. Recordemos el hecho de que a pesar de la regularidad de la unidad estructural, el polietileno puede presentar diferencias en su estructura dependiendo del método y del catalizador empleado en su proceso de polimerización [3].

Un esquema de fabricación simplificado de esta importante poliolefina esta representado en la figura 2.1. Los polietilenos obtenidos a alta presión por vía radical presentan una estructura ramificada, en tanto que los obtenidos a medias y bajas presiones son casi completamente lineales. Como consecuencia de esta mayor linealidad, la densidad y cristalinidad de estos últimos es mayor.

Esta diferencia en la linealidad da lugar a los tres tipos principales de polietilenos: polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). El catalizador ampliamente utilizado en la polimerización del polietileno es el denominado de Ziegler – Natta que consta de tricloruro de titanio como elemento catalizador y de alquilaluminio como cocatalizador. Cuando se utilizan catalizadores metalocénicos, se obtiene un polietileno con distribuciones de pesos moleculares, comonómeros y de ramificación de las cadenas, más estrechas que las obtenidas con el primer catalizador. Al producto así obtenido se le

denomina polietileno metalocénico (MP). Este material muestra propiedades mecánicas diferentes de los PE convencionales[11].

Las características principales de los distintos tipos de polietileno, se recogen en la tabla 2.2.

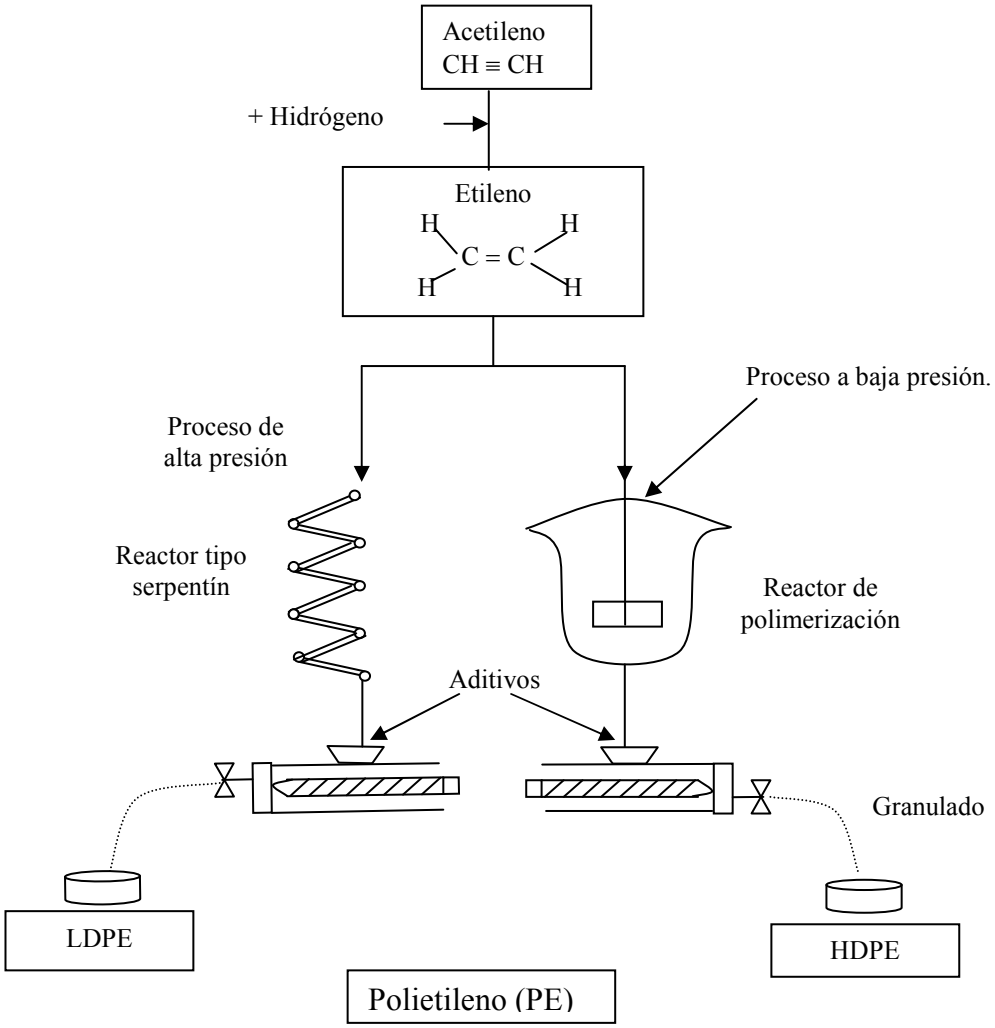


Figura 2.1. Esquema de fabricación del polietileno (PE).

Material	Densidad (g/cm^3)	Cristalinidad (%)	Temperatura de fusión (ºC)	Módulo de elasticidad (MPa)
LDPE	0.914 – 0.940	40 – 45	105 – 115	210 – 300
LLDPE	0.918 – 0.943	-	120 - 130	248 – 365
HDPE	0.940 – 0.960	60 – 80	125 – 140	400 – 1654
PE Metalocénicos	0.914 – 0.940	40 – 45	105 – 115	210 - 300
EVA	0.920 – 0.957	0 - 40	60 - 100	6.90 - 110

Tabla 2.2. Características principales de los distintos tipos de polietileno

En general, y por debajo de los 60 ºC, el PE presenta una gran resistencia química a los disolventes orgánicos, a la mayoría de los ácidos y álcalis, al agua, al alcohol, al aceite e incluso a la gasolina. Sin embargo, no resisten a los oxidantes fuertes sobre todo en caliente.

En cuanto a sus aplicaciones, estos materiales tienen un sinfín de usos en diversas áreas de aplicación, particularmente en la preparación de películas y piezas obtenidas mediante moldeado por inyección.

La excelente procesabilidad y su flexibilidad han dado al LDPE ventajas comerciales lo que le ha permitido encontrar un amplio campo de aplicación en los embalajes. Con la utilización del HDPE puede conseguirse un excelente grado de resistencia mecánica en calibres delgados. Con los LLDPE se trata de obtener las mejores características del LDPE y del HDPE y conseguir propiedades físicas óptimas de uso final. En comparación con el LDPE, el LLDPE mejora las propiedades térmicas, tienen un módulo de rigidez más alto a una densidad comparable y una resistencia al impacto muy mejorada. La estrecha distribución de pesos moleculares de los materiales metalocénicos ha facilitado el proceso de moldeo por inyección y mejorado la resistencia al impacto.

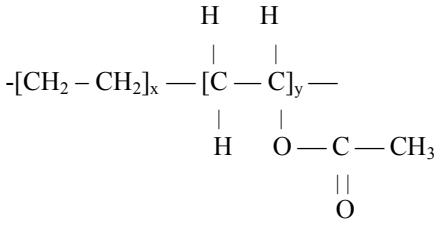
En general la importancia del polietileno ha crecido inmensamente desde hace 50 años y los nuevos retos tecnológicos serán satisfechos por procesos continuos, así como por la investigación.

Mezcla de LDPE y HDPE (HLPE).

En la industria se vienen realizando mezclas de los polietilenos de alta y baja densidad para obtener un material con propiedades intermedias entre los dos componentes. En nuestra investigación, a la mezcla así obtenida se le denomina: materiales HLPE o simplemente materiales HL.

Copolímero etileno acetato de vinilo (EVA).

La unidad repetitiva del etileno acetato de vinilo (EVA) tiene la estructura mostrada seguidamente. En esta expresión, x e y son los contenidos porcentuales en peso de etileno y acetato de vinilo (VA) en la cadena molecular. Los valores de y generalmente varían entre 5 % y 50 % para los copolímeros de EVA comerciales.



La incorporación de la unidad VA en las cadenas de polietileno tiene algunos efectos interesantes como son la reducción de la regularidad de las cadenas, lo cual implica que disminuya considerablemente la cristalinidad, el punto de fusión del material y la rigidez[7-9]. A medida que aumenta el contenido de VA disminuye la cristalinidad y para un 40% de este monómero el sistema deja de ser cristalino. La mayor parte de los polímeros comerciales son flexibles, con módulos elásticos 3 o 4 veces menores que los correspondientes al PE.

El carácter polar de las unidades de acetato de vinilo también modifica las propiedades superficiales del copolímero al actuar como elemento barrera, dando lugar, por ejemplo, a aplicaciones en películas con una mayor permeabilidad al vapor de agua, mayor resistencia al petróleo y a aceites, etc.

Existe en la actualidad un amplio rango de materiales EVA con diferentes contenidos de VA. Estos compuestos se utilizan en aplicaciones en las que se exige una gran flexibilidad, resiliencia, transparencia y tenacidad, así como buenas propiedades a bajas temperaturas. Los principales mercados son el envasado de productos alimenticios y médicos, la formación de películas y la de productos moldeados o extruidos flexibles[7-9]. Algunas características físicas del copolímero EVA están resumidas en la tabla 2.2.

2.2. ESPUMAS POLIMERICAS.

Generalmente, una espuma está constituida por una matriz sólida y una fase gaseosa dispersa en ella. La fase sólida se dispone en complicadas formas poliédricas que se empaquetan juntas para llenar el espacio. Desde la primera introducción del caucho espumado, resinas de fenol – formaldehído y urea – formaldehído, a comienzos del siglo XX, la industria del espumado ha evolucionado considerablemente, en términos del conocimiento de los principios fundamentales que gobiernan esta tecnología. Como resultado de años de trabajo e investigación en el campo de espumas poliméricas, hoy en día es posible espumar virtualmente cualquier material polimérico. Desde luego, los

requerimientos de uso, la facilidad o dificultad en la producción y lo más importante, el costo de los productos, condiciona a la industria a elegir el tipo de resina y el proceso de manufacturación para aplicaciones específicas[12].

El desarrollo de nuevas formulaciones y de las técnicas de procesado, ha dado como resultado productos espumados con un buen aspecto externo, bajas densidades y excelentes propiedades físicas, que han encontrado un amplio rango de aplicaciones (tabla 2.3).

AREAS DE APLICACIÓN.		***Espumas***					
		LDPE		***HDPE***	***HL***	***EV****	***VA****
	Densidad (kg/m^3) →	***15 - 40***	***45-70***	***30-115***	***20-80***	***50***	***25-60***
Construcción	Juntas de sellado	•				•	•
	Juntas de expansión	•				•	•
	Juntas en cristales dobles	•				•	•
	Aislamiento acústico	•					
	Aislamiento térmico	•					
Embalaje	Cascos protectores		•	•	•	•	
	Protecciones corporales	•	•		•	•	•
	Embalaje para equipos	•	•		•		•
Deporte y Ocio	Accesorios de flotación	•				•	•
	Artículos de natación	•				•	•
	Juguetes flotantes	•	•			•	•
	Colchonetas de gimnasio		•			•	•
	Plantillas de zapatos deportivos		•		•	•	•
Automóvil	Suelos	•				•	•
	Aislamiento acústico	•					
	Amortiguación de vibraciones	•		•	•		
	Salpicaderos	•					
	Recubrimiento de interiores	•		•	•		

*Tabla 2.3. Algunas aplicaciones de las espumas de poliolefina. * Las espumas llamadas EV y VA corresponden a espumas basadas en copolímero etilen acetato de vinilo, con 18% y 9 % de unidades VA respectivamente.*

Hay dos grandes clases de espumas poliméricas: las espumas termoplásticas y las termoestables. Como sucede con sus materiales de partida, las espumas termoplásticas pueden ser procesadas y recicladas, las espumas termoestables no puede recuperarse ya que son fuertemente entrecruzadas. Se acostumbra a clasificar las espumas termoestables, como rígidas, semi – rígidas, semi – flexibles y flexibles dependiendo de su composición, morfología celular y otras características físicas y térmicas tales como la temperatura de transición vítrea T_g, el porcentaje de cristalinidad, la extensión del entrecruzamiento, etc.

Citar finalmente que aunque el mercado de las espumas poliméricas esta creciendo en todo el mundo, los líderes en producción y consumo de estos productos están en Norte América, Europa y Japón. Se estimada que el uso de espumas poliméricas crece anualmente en un 3 – 4% siendo las industrias del automóvil, construcción, embalaje y el ocio donde fundamentalmente se emplean estos productos[12].

2.2.1. *EL PROCESADO DE LAS ESPUMAS DE POLIOLEFINAS.*

Las técnicas que hoy en día se utilizan en el procesado de las espumas de poliolefinas son: expansión a partir de nitrógeno gaseoso, extrusión a partir de líquidos, moldeo por compresión, moldeo por inyección y proceso semicontinuo con entrecruzamiento por irradiación, entren otros [13 -15]. Aun cuando el método denominado "método de espumado del estado sólido" no ha sido aplicado al espumado de espumas de poliolefinas, se ha querido reseñar por ser un método potencial para el espumado de estos materiales a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión[16].

En la figura 2.2 se presenta un esquema simplificado de las diferentes tecnologías existentes hoy día para fabricar las espumas con base poliolefina. Seguidamente resumimos los puntos principales de cada una de ellas.

a) <u>Proceso de expansión a partir de nitrógeno gas.</u>

La primera espuma comercial manufacturada con este proceso, fue una espuma de polietileno de densidad 45 kg/m^3, producida por BXL plastics en el Reino Unido en 1960[15]. Esta es la tecnología que utiliza hoy en día la empresa Zote Foams, productora de los materiales estudiados. Un esquema simplificado de este proceso de espumado está ilustrado en la figura 2.2a. En esta tecnología el polímero base se mezcla con un agente de entrecruzamiento químico y es extruido para obtener planchas sólidas molecularmente entrecruzadas. En el caso de que las temperaturas de extrusión sean demasiado altas, por lo que impiden la incorporación en la formulación inicial del agente de entrecruzamiento, la reticulación puede realizarse mediante irradiación.

Una vez entrecruzadas, las planchas se introducen en cámaras (autoclaves) donde son sometidas a altas presiones de nitrógeno gas, y a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero base. Bajo estas condiciones el nitrógeno se disuelve en el

polímero; posteriormente se reduce la presión a condiciones normales y la temperatura en el autoclave disminuye lo suficiente como para quedar por debajo del punto de fusión del polímero base.

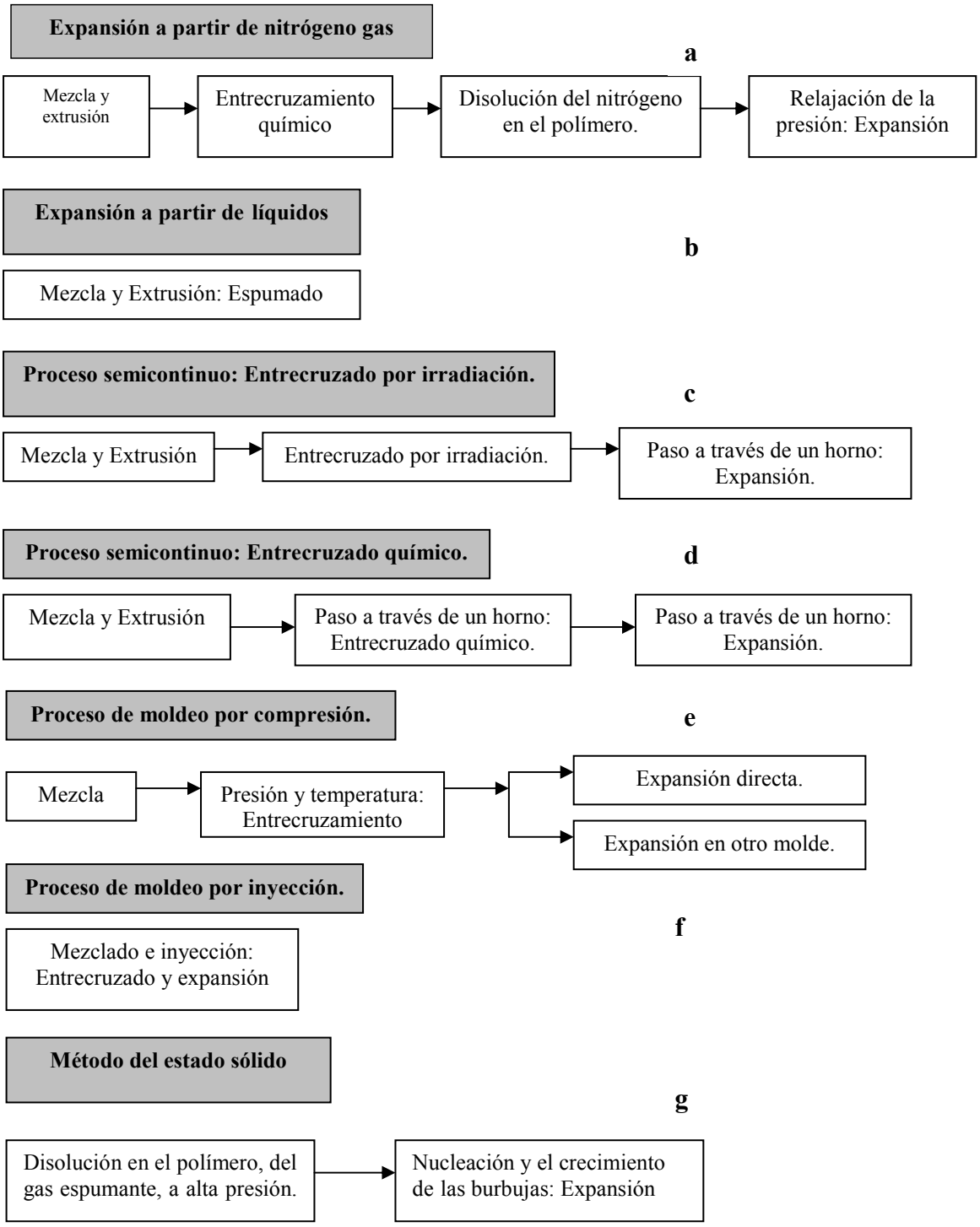


Figura 2.2. Esquema de los diferentes procesos de espumado

Las planchas, que ahora contienen nitrógeno gas a alta presión, se introducen en otro autoclave a cierta presión (no muy alta) donde de nuevo se las sitúa a una temperatura por encima del punto de fusión de la matriz polimérica; la relajación de la presión da lugar a la expansión. Las espumas aquí estudiadas fueron fabricadas mediante éste último proceso de espumado y por ello se han dejado para el capítulo 3 muchos detalles adicionales del proceso de manufacturación. La densidad más baja obtenida hasta ahora con este método es de15 kg/m^3.

b) Proceso de extrusión a partir de líquidos.

La aparente simplicidad del esquema 2.2b para este proceso esconde una gran complejidad del sistema basado en la utilización de líquidos de bajo punto de ebullición. A los problemas asociados al uso y almacenado de la mezcla de los líquidos, que van a actuar como agentes espumantes, es necesario sumar la necesidad de obtener una mezcla homogénea, entre el polímero y dichos líquidos, que de lugar a una estructura celular homogénea y de densidad estable. En este proceso el polímero no se entrecruza y cuando el fluido emerge de la extrusora, la temperatura debe ser tal que el líquido pase a gas, formando como consecuencia la estructura celular. En esta tecnología se necesita una fina regulación de la temperatura para controlar los cambios en la reología causados por la expansión adiabática del agente espumante.

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

c) Proceso semicontinuo, entrecruzado por irradiación.

Este proceso está ampliamente extendido en Japón, Estados Unidos y Europa Occidental; la figura 2.2c lo esquematiza. Es un proceso semicontinuo y como agente espumante se utiliza una sustancia sólida que se mezcla con el polímero para dar lugar una plancha sólida, en una operación de extrusión. En una etapa posterior esta plancha es entrecruzada por irradiación electrónica. El espesor de la misma está limitado a valores menores de 2 mm aproximadamente y la energía del haz electrónico es del orden de 1 MeV**.** Después de esperar unas 24 horas, la plancha ya entrecruzada se hace pasar a través

de un horno, a una temperatura superior a la de activación del agente espumante, en el cual se produce la expansión tridimensional. La descomposición exotérmica del agente espumante tiene lugar a unos 200ºC, y para evitar que la plancha se pegue a las paredes del horno es necesario hacerla pasar a través del mismo, bien en dirección vertical o bien horizontalmente mediante un sistema de aire caliente en el que se hace flotar al material. La mínima densidad de las espumas en esta tecnología es del orden de 30 kg/m^3 y se pueden llegar a espumar, de forma semicontinua, planchas de incluso 1000 m de longitud. Mas detalles de esta tecnología puede encontrase en la referencia 17.

d) <u>Proceso semicontinuo, entrecruzado químico.</u>

Método de fabricación desarrollado originalmente y de manera independiente por las empresas Japonesas Furukawa Electric Company e Hitachi Chemical Company. Ambos métodos son muy similares salvo en la parte del proceso en el que se realiza la expansión. Las etapas generales están representadas en la figura 2.2d. Se componen de un mezclado inicial que sirve para incorporar el agente espumante y el de entrecruzamiento. Los problemas en esta etapa surgen de la necesidad de obtener un buen mezclado, necesario para la obtención de una estructura celular homogénea, y en segundo lugar, el compromiso de evitar la descomposición prematura del agente espumante o de los peróxidos utilizados para el entrecruzamiento. Tras la operación de mezcla, se generan las planchas mediante extrusión; estas planchas no deben estar ni expandidas ni entrecruzadas, lo que hace que durante el proceso de extrusión se deba tener un control más estricto de temperaturas que el utilizado en el método descrito en el apartado c (entrecruzado por irradiación).

Las planchas obtenidas en la etapa anterior se entrecruzan haciéndolas pasar a través de hornos, a temperaturas tales que la activación del agente de entrecruzamiento tome lugar. Finalmente llevando las planchas a un horno a mayor temperatura se produce la activación del agente espumante y la consiguiente expansión.

Una revisión más detallada de las características de este proceso puede encontrarse en el trabajo de Puri et al[13].

e) Proceso de moldeo por compresión.

La secuencia de operación está esquematizada en la figura 2.2e, el polímero base se mezcla con el agente espumante y el de entrecruzamiento, colocándose esta mezcla en un molde que es calentado y sometido a presión para así generar el entrecruzado y permitir la descomposición del agente espumante. El material puede ser extraído caliente de la prensa para producir la espuma directamente (esto puede dar lugar a bloques de considerable espesor y con densidades superiores a los 70 kg/m^3) o puede ser enfriado y expandido en un segundo molde. Este proceso en dos etapas da lugar a bloques de espumas con densidades por debajo de los 70 kg/m^3 [13].

f) Proceso de moldeo por inyección.

La producción de espumas microcelulares basadas en polietileno de baja densidad (LDPE) o el copolímero etileno acetato de vinilo (EVA), en el rango de densidades entre 100 y 600 kg/m^3 (altas densidades), se puede llevar a cabo, además de por los métodos previos citados, mediante moldeo por inyección. Esta técnica se basa en el mezclado e inyección del polímero dentro de un molde, donde ocurre simultáneamente el entrecruzado y la expansión del material. Un simple esquema de este proceso está representado en la figura 2.2f.

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

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

Los detalles de operación de esta técnica pueden encontrase en el trabajo de Puri et al[14].

g) Proceso de espumado en estado sólido.

Se dijo anteriormente que este era un proceso de espumado que aun no ha sido aplicado para espumar poliolefinas. Su aplicación actual es para aquellos materiales en los que su temperatura de transición vítrea sea superior a la de su utilización (temperatura ambiente). El proceso de espumado microcelular de estado sólido ha sido comúnmente definido como un proceso de dos etapas (figura 2.2g)[16]. La primera etapa corresponde a la disolución en el polímero del gas espumante a alta presión y a una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero. En equilibrio una muestra expuesta a estas altas concentraciones de gas, adquiere una proporción relativamente importante en peso de gas, distribuido uniformemente dentro del material polimérico. El resultado es un material con pequeñas concentraciones de gas, disperso en el volumen del material que van a constituir centros de nucleación celular en el momento de la expansión.

La segunda etapa corresponde al calentamiento de la mezcla gas – polímero hasta una temperatura superior a la de transición vítrea, donde se induce la nucleación y el crecimiento de las burbujas. Este paso es muy sensible a la concentración local de gas y a la temperatura del polímero.

La técnica de espumado en estado sólido, tiene la ventaja de que se pueden producir espumas microcelulares de muy delgado espesor y con una distribución de tamaños microcelulares muy estrecha, es decir materiales con muy interesantes propiedades físicas.

Una limitación de esta técnica es el tiempo requerido para la disolución del gas espumante dentro del polímero, el cual aumenta con el espesor del material y además varia sustancialmente para los diferentes sistemas gas – polímero. El tiempo de disolución puede ser disminuido incrementando la temperatura de disolución.

La técnica de espumado en estado sólido ha sido aplicada con éxito, para espumar poliestireno (PS), poliestireno de alto impacto (HIPS), polietilentereftalato (PET), policarbonato (PC), policloruro de vinilo (PVC), polimetilmetacrilato (PMMA) y acrilonitrilo butadieno estireno (ABS). Los agentes espumantes físicos más usados son el nitrógeno (N_2) y el dióxido de carbono (CO_2)

Más detalles de esta técnica puede encontrase en la referencia 16.

2.3. CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS BÁSICAS DE LAS ESPUMAS.

El estudio de la geometría de sólidos celulares tridimensionales ha sido objeto de investigación de muchos científicos. Plateau, en su tratado sobre geometría de los sólidos, identificó la forma de los poros[1] como dodecaedros rómbicos[18]; Lord Kelvin las identifica a formas tetracaidecaedricas[19] (un poliedro con 6 caras cuadradas y 8 hexagonales), etc. Son arquitecturas que pueden llenar todo el espacio.

No obstante, debemos advertir que el llenado eficiente del espacio no es el único factor que condiciona la forma de los poros[20]; hay otros factores que pueden influir en esta geometría conduciendo a formas diferentes de las dos citadas anteriormente. Por ejemplo, investigaciones previas han demostrado que en espumas obtenidas a partir del estado fundido de la matriz, la estructura final depende del crecimiento competitivo de las celdas, de la reología y de la tensión superficial del fluido en este estado[21-23].

Si la tensión superficial fuese la única fuerza "conductora" de la geometría, los poros serían esféricos, acorde con los principios matemáticos de la ecuación de Laplace y la teoría de Plateau, y para una estructura celular esférica monodispersa el empaquetamiento más optimo de las esferas se obtendría cuando cada una de ellas contacta con doce esferas vecinas dando un volumen máximo de la fase gaseosa del 74%. Ahora bien si la fracción volumétrica de gas se incrementa, las esferas tienden a formar poliedros que, en el caso ideal, tomarían la forma de dodecaedros con caras pentagonales.

Los parámetros geométricos de un 14-edro regular (poliedro de catorce caras) son más adecuados a la formación de una estructura ideal que los 12-edro (poliedro de doce caras) ya que el primero es una forma más cercana a la geometría de una esfera regular. Sin embargo, la estructura de espumas reales más frecuente asume la forma de dodecaedros pentagonales y ello es debido a que la desigualdad de ángulos en un 14-edro, fomenta diferencias en la presión capilar y produce una estructura de celdas que es más susceptible de fusionarse o colapsar.

2.3.1. FORMA, TAMAÑO Y TOPOLOGÍA.

En el espacio real tridimensional son múltiples las posibles formas celulares. La figura 2.3 muestra algunas de ellas. Sin embargo, solo geometrías determinadas pueden

[1] A lo largo de esta memoria se utilizarán las palabras **poro** y **celda** en forma indistinta.

llenar el espacio sin sufrir distorsión alguna cuando son empaquetadas. La figura 2.4 selecciona diversas construcciones que cumplen este último requisito. Ellas son, los prismas triangular, rómbico y hexagonal, el dodecaedro rómbico y el tetracaidecaedro[18,19,24].

Todas estas figuras han sido sugeridas, en un tiempo u otro, como idealizaciones para la forma de los poros en espumas.

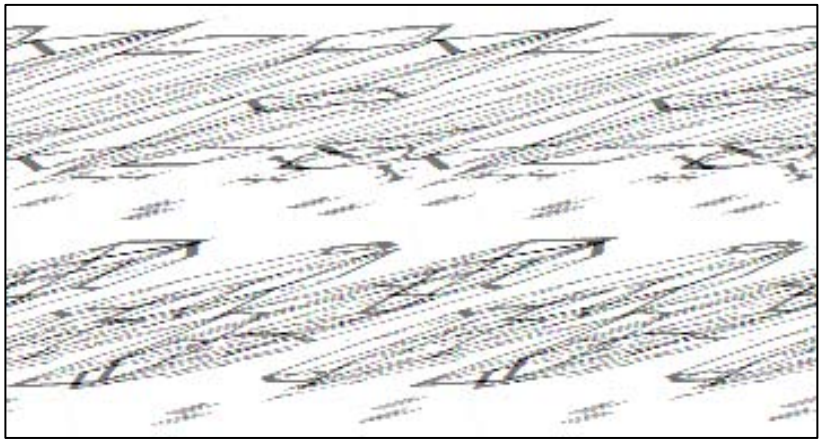


Figura 2.3. Posibles celdas en tres dimensiones: a) Tetraedro, b) Prisma triangular, c) Prisma rectangular, d) Prisma hexagonal, e) Octaedro, f) Dodecaedro rómbico, g) Dodecaedro pentagonal, h) Tetracaidecaedro, i) Icosaedro. En esta figura, l es equivalente a la longitud de la arista **a**.

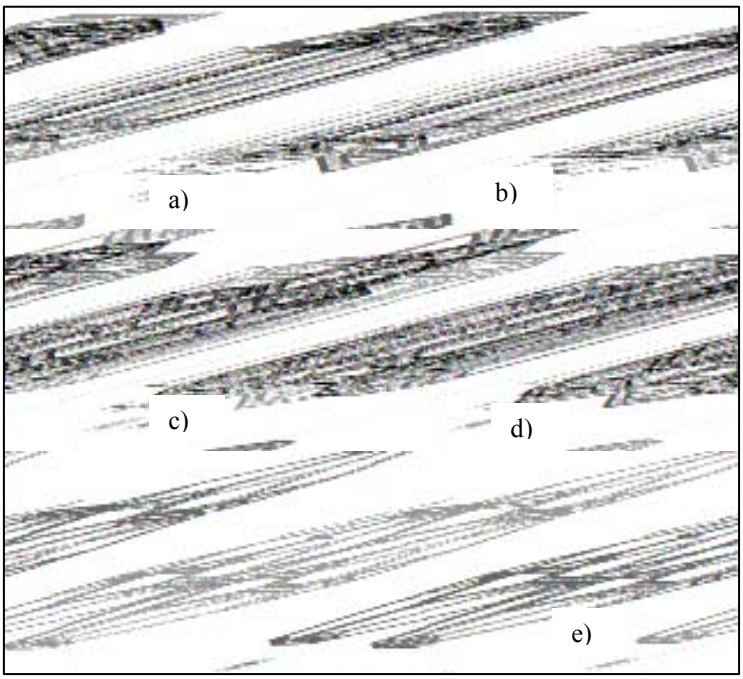


Figura 2.4. Posibles estructuras celulares en tres dimensiones a) Prismas triangulares, b) Prismas rectangulares, c) Prismas hexagonales, d) Dodecaedro rómbico, e) Tetracaidecaedro.

Además han sido también utilizadas geometrías que no llenan adecuadamente el espacio a menos que se distorsionen,. Entre estas últimas citar el tetraedro (4 caras), el icosaedro (20 caras) y el dodecaedro pentagonal (12 caras pentagonales)[25].

Las espumas industriales, desde luego, no son un empaquetamiento regular de unidades idénticas sino que contienen poros de diferente tamaño y forma y con diferente número de caras y lados.

No obstante la modelización de una determinada propiedad en una espuma exige recurrir a simplificaciones, a una secuencia de aproximaciones sucesivas a la realidad física. En una primera etapa, se recurre a los poliedros ideales y a partir de este modelo se inician las modificaciones. Así, las idealizaciones geométricas para la forma de las celdas, permite calcular la densidad relativa a partir de las dimensiones de las aristas y caras de los poros. Para una estructura celular polimérica de poros cerrados y con geometría poliédrica, la densidad ρ_f, puede calcularse como sigue:

$$\rho_f = \frac{m_s}{V_p} \qquad (2.3.1)$$

Donde m_s es la masa de polímero base asignada a una celda (se ha despreciado la masa del fluido atrapado en el poro) y V_p es el volumen de un poro o celda.

Si ξ es el espesor de las paredes celulares y ρ_s es la densidad del polímero en la matriz, entonces m_s puede determinarse como

$$m_s = \frac{A_{TS}}{2}\xi\rho_s \qquad (2.3.2)$$

Donde A_{TS} es el área superficial total del poliedro. Es necesario incluir el factor ½ ya que, la mayor parte de los poliedros cuando se empaquetan para llenar el espacio comparten cada cara con un vecino.

En este contexto, el área superficial A_{TS} del poro se puede escribir:

$$A_{TS} = Aa^2 \qquad (2.3.3)$$

donde A es una constante que depende de la geometría de la celda y a es la longitud de las aristas del poliedro.

Por otra parte, es conocido que para todos los poliedros regulares es posible dibujar 3 esferas, llamadas esferas asociadas al poliedro[26,27] y que son: una esfera circunscrita tocando los vértices del poliedro, una esfera tangente a las aristas y otra

esfera inscrita, tangente a las caras[2]. El diámetro del poliedro ϕ se define como el diámetro de la esfera inscrita y se puede calcular en términos de la longitud de las aristas del poliedro (a) mediante:

$$\phi = Ba \qquad (2.3.4)$$

donde, de nuevo la constante de proporcionalidad (B) depende de la geometría del poliedro.

En la determinación del volumen del poliedro siempre se puede escribir:

$$V_{poliedro} = Da^3 \qquad (2.3.5)$$

Nuevamente la constante de proporcionalidad D, depende de la geometría del poliedro.

Reemplazando 2.3.2, 2.3.3, 2.3.4 y 2.3.5 en 2.3.1 y reagrupando términos tenemos:

$$\frac{\rho_f}{\rho_s} = C\left(\frac{\xi}{\phi}\right) \qquad (2.3.6)$$

siendo $C = \frac{AB}{2D}$ una constante para cada geometría de celda.

En la tabla 2.4 se recogen las expresiones en función de la longitud de la arista (a) para el volumen de poro (V_p), área superficial total (A_{TS}) y diámetro (ϕ) de las esferas asociadas a los poliedros más usuales en los estudios realizados en materiales celulares.

Forma de celda	**Número de caras, f**	**Volumen de la celda, V_p**	**Área Superficial Total, A_{TS}.**	**Diámetro de celda, ϕ**	**Constante C**
Esfera		$4.190R^3$	$12.560R^2$	2R	π (3.1416)
Prisma Cuadrado	6	a^3	$6a^2$	a	3
Tetraedro	4	$0.118a^3$	$1.732a^2$	0.408a	3.001
Octaedro	8	$0.471a^3$	$3.464a^2$	0.750a	2.756
Dodecaedro Pentagonal	12	$7.663a^3$	$20.646a^2$	1.114a	3.460
Tetracaidecaedro	14	$11.314a^3$	$26.785a^2$	2.828a	3.348
Icosaedro	20	$2.182a^3$	$8.660a^2$	1.512a	2.999

Tabla 2.4. Parámetros geométricos relacionados con algunos poliedros definidos en la figura 2.3. Para la determinación del diámetro, se eligió una esfera de radio R, inscrita en el poliedro.

[2] Si el poliedro es semirregular, aún así para definir el diámetro del poliedro tomaremos una esfera inscrita, tangente a algunas de las caras.

Un análisis similar al anterior se puede hacer para estructuras celulares de poro abierto. En el caso de la expresión para la densidad relativa se alcanza una ecuación de la forma:

$$\frac{\rho_f}{\rho_s} = C\left(\frac{\xi}{\phi}\right)^2 \qquad (2.3.7)$$

Las ecuaciones 2.3.6 y 2.3.7, son buenas aproximaciones cuando el espesor de pared celular ξ es uniforme y mucho menor que ϕ. Es decir, cuando las densidades relativa son bajas ($\rho_f / \rho_s < 0.2$).

Si ξ no es uniforme, como ocurre en la mayoría de las espumas reales, se tiene una acumulación considerable de masa en las aristas de las celdas. Se introduce entonces, un nuevo parámetro, denominado **fracción de material en las aristas de las celdas (f_s),** definido como la fracción de masa que está en las aristas de las celdas con respecto a la masa total, (la que está en las aristas más la que está en las paredes). Un tratamiento similar al realizado para obtener la ecuación 2.3.6 que tenga en cuenta esta fracción, nos conduce, para espumas de poro cerrado, a la ecuación:

$$(1 - f_s)\frac{\rho_f}{\rho_s}\phi = C\xi \qquad (2.3.8)$$

La figura 2.5 es una micrografía de la intersección de tres poros. La zona delimitada por la intersección de dos poros define una pared. La zona donde confluyen tres o más poros, define una arista.

Gibson y Ashby[28] introdujeron una forma de evaluar f_s, a partir de la ecuación 2.3.8, en función de la longitud de las aristas, la conectividad de las caras (número de caras que concurren en una arista) y el espesor de las aristas. Si f_s es la fracción de sólido contenido en las aristas, ζ el espesor de las aristas y ξ el espesor de las paredes celulares, resulta entonces:

$$f_s = \frac{\frac{\bar{n}f}{2Z_f}a\zeta^2}{\frac{\bar{n}f}{2Z_f}a\zeta + \frac{f}{2}a^2\xi} = \frac{\zeta^2}{\zeta^2 + \frac{Z_f}{\bar{n}}\xi a} \qquad (2.3.9)$$

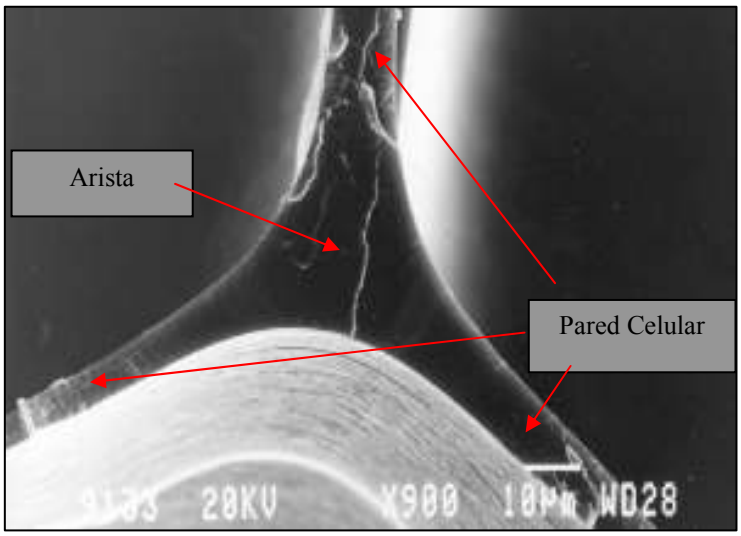


Figura 2.5. Micrografía SEM de la intersección de tres poros o celdas.

Donde $\bar{n}$ es el número promedio de lados por cara en un único poro, f es el número promedio de caras en un único poro, Z_f es el número promedio de caras que concurren en una arista y a es la longitud de la arista celular. A partir de la ecuación 2.3.9, la densidad relativa es:

$$\frac{\rho_f}{\rho_s} = \frac{f}{D}\left(\frac{\bar{n}}{2Z_f}\frac{\zeta^2}{a^2} + \frac{1}{2}\frac{\xi}{a}\right) \qquad (2.3.10)$$

Donde;

$$\frac{\xi}{a} = \frac{2D}{f}(1 - f_s)\frac{\rho_f}{\rho_s} \qquad (2.3.11)$$

y

$$\frac{\zeta}{a} = \left(\frac{2Z_f}{\bar{n}}\frac{D}{f}f_s\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{1/2} \qquad (2.3.12)$$

D es una constante que relaciona el volumen del poro con la longitud de las aristas al cubo (a^3) (ecuación 2.3.5 y tabla 2.4).

Las ecuaciones 2.3.9 a 2.3.12 contienen parámetros difíciles de medir en las simples fotografías obtenidas por microscopía óptica o electrónica; entre ellos resaltamos los parámetros topológicos f, Z_f y $\bar{n}$. Por esta razón, la ecuación 2.3.9 no es fácil de utilizar para evaluar f_s.

Otro método de evaluar f_s fue el propuesto por Kuhn[29]. El cálculo de f_s se hace a través de las ecuaciones 2.3.13, 2.3.14 y 2.3.15, estrictamente válidas para celdas con

forma de dodecaedro pentagonales. Las dos primeras permiten obtener las cantidades de masa sólida en las aristas y paredes celulares respectivamente.

$$\frac{m_s}{\rho_s} = 2.8\phi\phi_s^2 - 3.9\phi_s^3 \qquad (2.3.13)$$

$$\frac{m_w}{\rho_s} = \left(1.3\phi^2 - 5.4\phi\phi_s + 1.7\phi_s^2\right)\xi \qquad (2.3.14)$$

donde ρ_s es la densidad del polímero base, ϕ y ξ son los tamaños medios de poro y pared celular de la espuma respectivamente, ϕ_s es el diámetro medio efectivo de las aristas, cuya determinación se observa en la figura 2.6, y se explica más detalladamente en el apartado 4.2.1.4.

Así la fracción de masa en las aristas, f_s, puede determinarse a partir de la ecuación:

$$f_s = \frac{m_s}{m_s + m_w} \qquad (2.3.15)$$

En la figura 2.6 se ilustran los elementos estructurales de las ecuaciones 2.3.13 y 2.3.14.

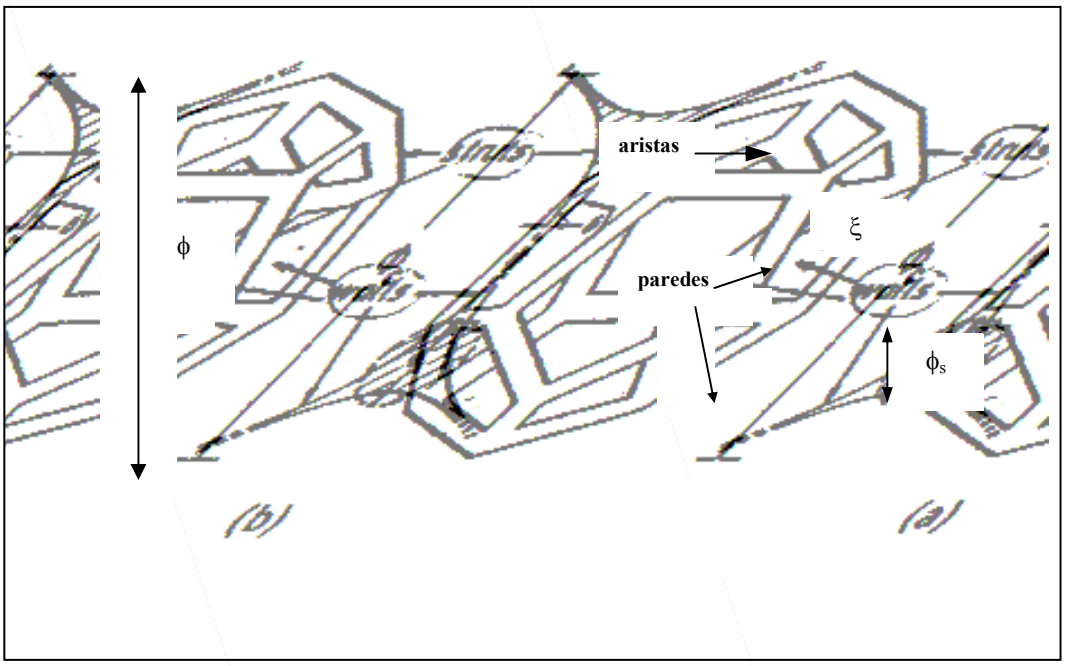


Figura 2.6. Geometría utilizada para definir los elementos estructurales involucrados en las ecuaciones 2.3.13 y2.3.14.

Existen otras maneras de evaluar f_s. Citaremos simplemente los trabajos de Glicksman[30] que realizó sus cálculos trazando triángulos equiláteros para determinar el área transversal de las aristas, en vez de los círculos utilizados por Kuhn. Finalmente las investigaciones de Rodríguez M. A. que centro su modelo en la utilización de polígonos de 6 caras[31].

En esta investigación se determinó f_s utilizando el modelo de Kuhn.

2.4. REFERENCIAS

1. *Young R. J.; and Lovell P.A.; Introduction to Polymers, Chapman and Hall, (1991).*
2. *Seymour B. R.; and Carraher, Jr Ch. E.; "Introducción a la Química de los Polímeros", ed. Reverté, S.A. (1995).*
3. *McCrum, N. G.; Buckley, C. P.; and Bucknall, C. B.; "Principles of Polymers Engineering", Oxford science publications (1997).*
4. *Madruga, E. L.; Revista de plásticos modernos, No 467, (mayo de 1995)*
5. *Gedde, U. W.; Polymer physics.,Chapman & Hall, London (1995).*
6. *Strobl, G.; The physics of polymers, Springer Berlin (1996).*
7. *Gomez Fatou, J.M.; "Polímeros de Adición" en Anuario de plásticos, (1985).*
8. *Amo Fernández del Amo B.; Revista de Plásticos Modernos, **467**, 439, (1995).*
9. *Charrier, J.M.; "Polymeric Materials and Processing: Plastics, Elastomers, and Composites",Oxford University Press, p. 63, (1990).*
10. *Mathot, V. M. F.; in "New Advances in Polyolefins", Chung, T. C. (ed), Proceedings of an ACS syposium on New Advances in Polyolefins Polymers, Plenum Press, New York, (1993).*
11. *Eaves, D.; Metallocene Technology.; internal publications. (1999)*
12. *Kishan, C. Khemani; "Polymeric foams", Science and technology, American Chemical Society, Washington, D. C. (1997).*
13. *Puri R. R.; and K. T. Collington.; Cellular Polymers, **7**(1), 57 (1988).*
14. *Puri R. R.; And K. T. Collington.; Cellular Polymers, **7**(3), 219 (1988).*
15. *Eaves D. E.; Cellular polymers, **7**(4), 297, (1988).*
16. *Kumar, V.; and Weller, J. E.; in "Polymeric Foams", ACS Symposium Series, pag 101, (1997).*
17. *Rodríguez Pérez, M. A..; Tesis., Universidad de Valladolid., pag 63, (1999).*
18. *Plateau, J.A.; Statique Experimentale et Theorique des Liquides Soumis aux Seules Force Moleculaires. Ghent. (1873).*
19. *Kelvin, L.; (Sir W. Thompson) Phil. Mag. **24**, 503, (1887).*
20. *Gibson, L. J.; Ahsby, M. F.; "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, p. 12, (1988).*
21. *Fyodor, A. S.; in "Polymeric Foams" , Klempner D.; and Frischc.; Ed. Hanser Publisher, pags 17-45, (1991)*

22. *Shafi, M. A.; Joshi K.; And Flumerfelt, R. W.; Chemical Engineering Science, **52**(4), 635, (1997).*
23. *Weire, D.; And Phelan R.M; Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **354**, 1989, (1996).*
24. *Gibson, L. J.; Ahsby, M. F.; "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, p. 19, (1988).*
25. *Gibson, L. J.; Ahsby, M. F.; "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, p. 20, (1988).*
26. *Ferrer , J. L.; Superficies Poliédricas, Ed. Paraninfo, (2000)*
27. *Gil, M. A.; Geometría Aplicada (Bases teórico – prácticas de la expresión gráfica), Ed. Ciencia 3,(1997).*
28. *Gibson, L. J.; Ahsby, M. F.; "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, p. 32, (1988).*
29. *Kuhn ,J.; Ebert, H.P.; Arduini-Schuster, M.C., Buttner, D. and . Fricke, J., Int. J. Mass Transfer, **35**(7),1795, (1992).*
30. *Glicksman, L. R.; in "Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour", Hilyard, N.C., Cunningham, A. (ed),Chapman and Hall, London, (1994).*
31. *Rodríguez Pérez, M.A.; Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, pag 200, (1999).*

CAPÍTULO 3.

PROCESO DE ESPUMADO POR DISOLUCIÓN DE NITRÓGENO A ALTA PRESIÓN.

3.1. INTRODUCCIÓN.

Existe una diversidad de procesos de manufacturado para la producción de espumas de poliolefinas[1-6]. Cada una de ellos da lugar a espumas que, para la misma densidad y composición química, presentan un amplio espectro de características morfológicas y propiedades distintas [2,7,8].

Una descripción general de las técnicas de fabricación de espumas de poliolefinas se ha presentado en el capítulo 2 (apartado 2.2.1). Haremos aquí énfasis en el proceso de producción de espumas por disolución de nitrógeno, precisamente el utilizado por Zotefoams para la fabricación de los materiales que estamos estudiando. También esbozaremos el método inverso que hemos utilizado en el laboratorio para la obtención de planchas sólidas a partir de las espumas.

3.2. PROCESO POR DISOLUCIÓN DE NITROGENO.

BXL plastics, en el Reino Unido, introdujo en el mercado en 1960 la primera espuma de polietileno entrecruzada. Esta fue producida en un proceso denominado "Autoclave", en el cual el nitrógeno fue disuelto previamente en el polímero para producir una espuma de 45 kg/m^3 con un tamaño medio de poro de 0.4 mm. El proceso de producción (el mismo que se utiliza hoy en día para la fabricación de los materiales objeto de estudio) está ilustrado en la figura 3.1 y consta de tres fases fundamentales. En la primera se produce una plancha sólida mediante extrusión, entrecruzándose posteriormente dicha plancha haciéndola pasar a través de hornos a temperaturas adecuadas; en la segunda se consigue, con altas presiones y temperaturas, disolver el nitrógeno en la plancha; finalmente en la tercera fase se procede a la expansión de la plancha con la formación de la espuma.

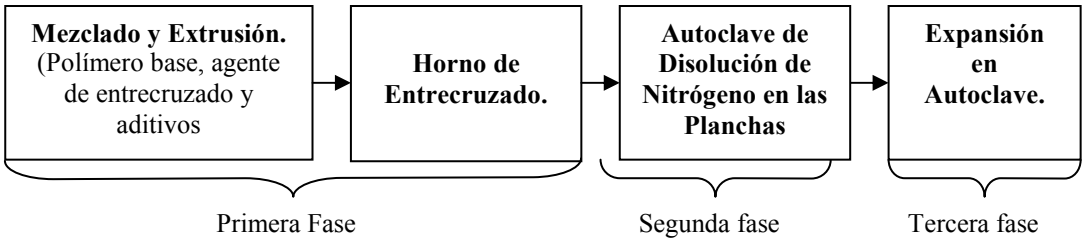


Figura 3.1. Fases del proceso de espumado por disolución de nitrógeno

A continuación se detallan cada una de las fases del proceso.

3.2.1 Fase 1. Extrusión y Entrecruzado.

Un esquema del procedimiento seguido en esta primera fase se observa en la figura 3.2. Esta técnica es la utilizada para todas las espumas estudiadas, con excepción de las HL y HD (ver nomenclatura, apartado 3.4), para las que el proceso de entrecruzado se lleva a cabo en una fase separada.

a) *Extrusión*: Las materias de partida son el polímero base, un agente de entrecruzado (no necesario en las HD y HL) y diferentes aditivos entre los que se incluyen, agentes para dar el color adecuado (principalmente orgánicos), retardantes de llama y/o agentes para mejorar la conductividad eléctrica del material. La incorporación de estos aditivos depende lógicamente de la aplicación final de la espuma.

Todos los componentes se mezclan y se extruyen para dar lugar a una plancha sólida continua de aproximadamente 1.5 metros de anchura y 13 mm de espesor como máximo. Para todas las densidades de un mismo material se utiliza, en términos generales, el mismo polímero base.

El proceso de extrusión se realiza tanto en maquinas de un solo husillo como en maquinas de doble husillo. Para evitar el entrecruzado prematuro, la extrusión se debe efectuar a temperaturas inferiores a las de activación del agente de entrecruzado y por ello en general las temperaturas de extrusión son bastantes bajas (por ejemplo 135ºC para LDPE). Esta es la razón que hace que las espumas basadas en HDPE (HD o HL) no puedan ser entrecruzadas químicamente y que para estos materiales el entrecruzado se lleve a cabo mediante irradiación con rayos gamma o electrones.

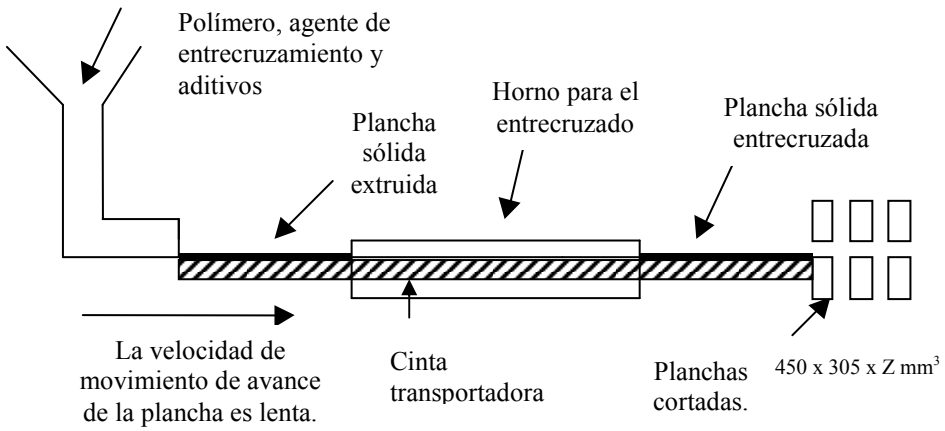


Figura 3.2. Esquema de los procesos de extrusión y entrecruzado

Otra de las características de esta extrusión es que se realiza a muy baja velocidad. En estas condiciones, se pretende evitar que la plancha sólida formada contenga microporos, que podrían posteriormente distorsionar la estructura celular final.

b). *Entrecruzado*: El entrecruzado de espumas de poliolefinas consiste en la formación de enlaces carbono – carbono entre cadenas poliméricas adyacentes. Los enlaces se obtienen normalmente bien por medios químicos, mediante la adición de peróxido orgánicos adecuados[1], o bien por medio físicos por bombardeo con electrones o rayos gamma[1].

En esta investigación, las muestras LD, MP, VA y EV (ver nomenclatura, apartado 3.4) se entrecruzaron por vía química. Para ello, tras la extrusión de estas muestras, en la misma línea, la plancha sólida es llevada en una cinta transportadora e introducida en una serie de hornos con perfiles de temperatura distintos (figura 3.2). La plancha avanza lentamente durante 1 hora a unos 200 ºC aproximadamente. Este tiempo y temperatura son condiciones suficientes para completar el entrecruzado del material.

Después del entrecruzado, las planchas sólidas son enfriadas en contacto con el aire a temperatura ambiente para luego ser cortadas en porciones de 450x305xZ mm^3 como se muestra en la figura 3.2 y, ser posteriormente introducidas en los autoclaves para la expansión.

Los niveles típicos de entrecruzado obtenidos por este proceso varían entre un 30 y un 50%[1].

Como ya se dijo anteriormente las muestras HD y HL son entrecruzadas por irradiación con rayos gamma emergentes de una fuente de cobalto 60. La exposición a estos rayos induce la formación de radicales libres en las cadenas poliméricas mediante la extracción forzada de átomos de hidrógeno. Estos radicales formados se unen posteriormente para dar lugar a la red tridimensional. Los niveles típicos de entrecruzado en esta técnica están en el rango de 30 – 40%[1].

Los valores alcanzados con las dos técnicas, son suficientes para incrementar la viscosidad de la poliolefina en estado fundido a un nivel capaz de contener grandes volúmenes de gas para la producción de espumas de baja densidad con estructura celular uniforme. Otro efecto del entrecruzado es mejorar ciertas propiedades físicas como por ejemplo la resistencia a la abrasión y a la distorsión con la temperatura.

En el curso de esta investigación y con el fin de determinar las características físicas fundamentales del polímero base, a partir del cual fueron obtenidas las espumas, se solicitó a Zote Foams planchas obtenidas en este punto del proceso. Una micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de las planchas una vez extruidas y entrecruzadas, aparece en la figura 3.3.

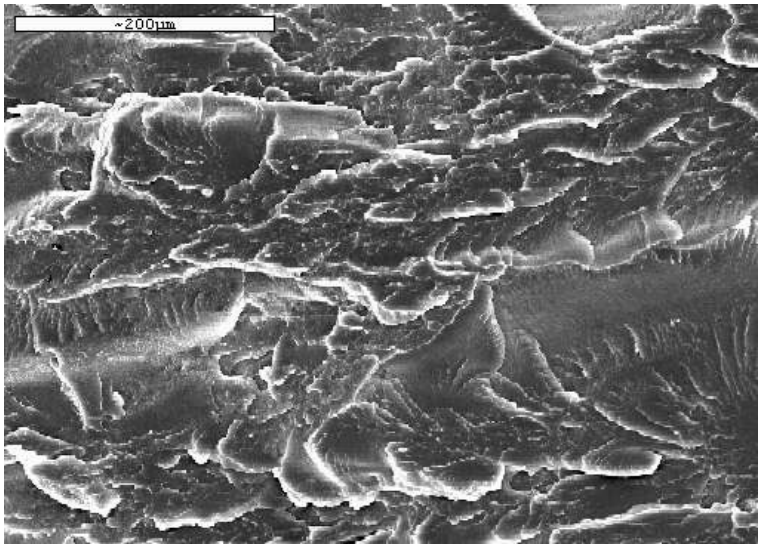


Figura 3.3. Micrografía de las planchas extruidas y entrecruzadas

3.2.2. Fase 2. Disolución de nitrógeno en las planchas sólidas.

En el proceso industrial, las planchas sólidas entrecruzadas, resultado de la anterior fase del proceso y, cortadas en tamaños adecuados, se colocan en bandejas a las que previamente se añade talco para evitar la adherencia del polímero. Estas bandejas se introducen en una autoclave en la que se puede controlar la temperatura e introducir nitrógeno gas a alta presión (figura 3.4a).

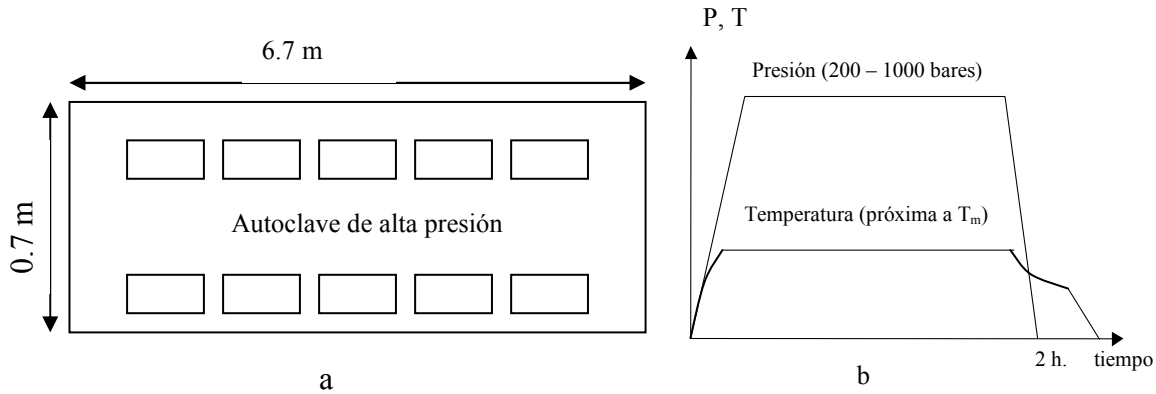


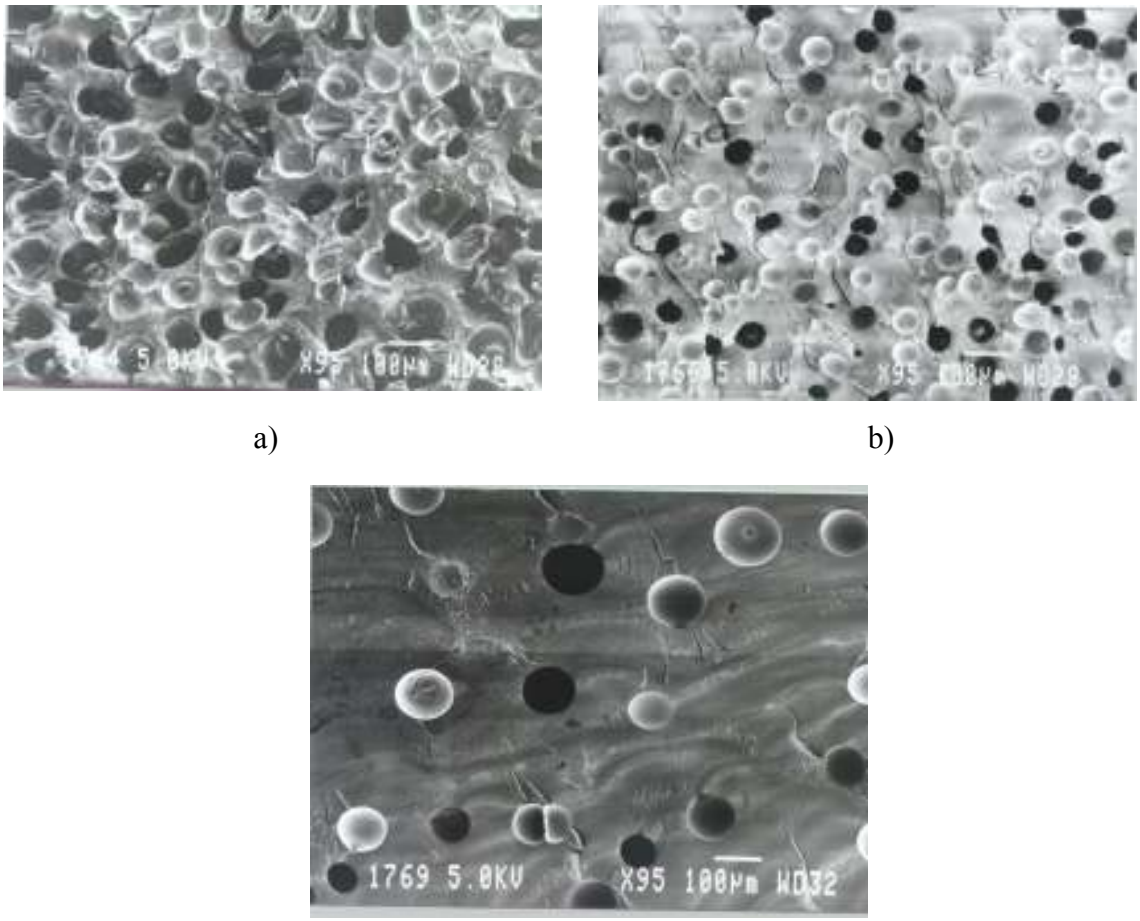
Figura 3.4. Segunda fase del proceso de espumado a) autoclave de alta presión. b) programa de temperatura y presiones.

El programa típico de temperaturas y presiones aplicadas se ha representado en la figura 3.4b. Las escalas en presión, temperatura y tiempo dependen de la densidad, composición química, tamaño medio de poro y demás características deseadas (ver apartado 3.3).

Inicialmente se eleva la presión y la temperatura hasta los niveles deseados (presión entre 200 y 1000 bares y temperatura por encima de la temperatura de fusión). Estas condiciones se mantienen durante un tiempo suficiente (del orden de dos horas) para que el gas se disuelva en el plástico. Cuando se reduce la presión a condiciones normales, la temperatura en el autoclave disminuye lo suficiente como para quedar por debajo del punto de fusión del material, formándose así una plancha en cuyo interior existen pequeñas burbujas de gas a alta presión (plancha semi-sólida). Debido a que el gas encerrado está a alta presión, tiende a difundirse hacia el exterior; por ésta razón la plancha semi-sólida debe llevarse a la tercera fase del proceso en un tiempo inferior a seis horas aproximadamente.

Esta parte del proceso es la que limita el espesor final de las planchas, ya que no es fácil (se necesita mucho tiempo y elevadas presiones) disolver el nitrógeno en planchas sólidas de elevado espesor.

En la figura 3.5 se muestran tres micrografías de las planchas semi-sólidas obtenida en esta fase del proceso, a partir de las cuales se obtienen las espumas LD(15 kg/m^3), LD(33 kg/m^3), y LD(60 kg/m^3). En éstas imágenes se puede apreciar que la concentración volumétrica de burbujas disminuye cuando la densidad del material que se quiere obtener es mas alta. Esto es una consecuencia de los distintos valores de presión utilizada para la manufacturación de estas espumas. Otra observación importante de resaltar es que las celdas, en este estado del proceso de manufacturación, son principalmente esféricas; para la muestra LD15, se notan ligeras desviaciones de esta geometría debido a interacciones entre esferas vecinas.



a) b)

c)

Figura 3.5. Micrografías de planchas semi-sólida. a) LD15, b) LD33, c) LD60.

3.2.3. Fase 3. Expansión.

Las planchas semi-sólidas de la segunda fase, se introducen en otro autoclave en el que se producirá la expansión. El procedimiento de almacenaje, en este segundo autoclave, es el mismo que en la fase previa del proceso. Es decir cada plancha se sitúa en una bandeja, en la que previamente se ha dispersado polvos de talco. La figura 3.6a muestra las dimensiones del autoclave y disposición de las planchas en el recinto.

Las condiciones aproximadas de presión y temperatura que tiene lugar en esta fase se indican en la figura 3.6b.

Inicialmente se aplica cierta presión (no muy alta), suficiente para evitar la expansión y/o escape de gas del material mientras se eleva la temperatura. Posteriormente se eleva la temperatura por encima del punto de fusión del polímero base, durante un tiempo lo suficientemente largo para que toda la plancha se encuentre a la misma

temperatura. Cuando se ha llegado a esta situación, se reduce la presión, lo que da lugar a la expansión final. Tras la expansión el material se extrae del autoclave y se deja enfriar a temperatura ambiente.

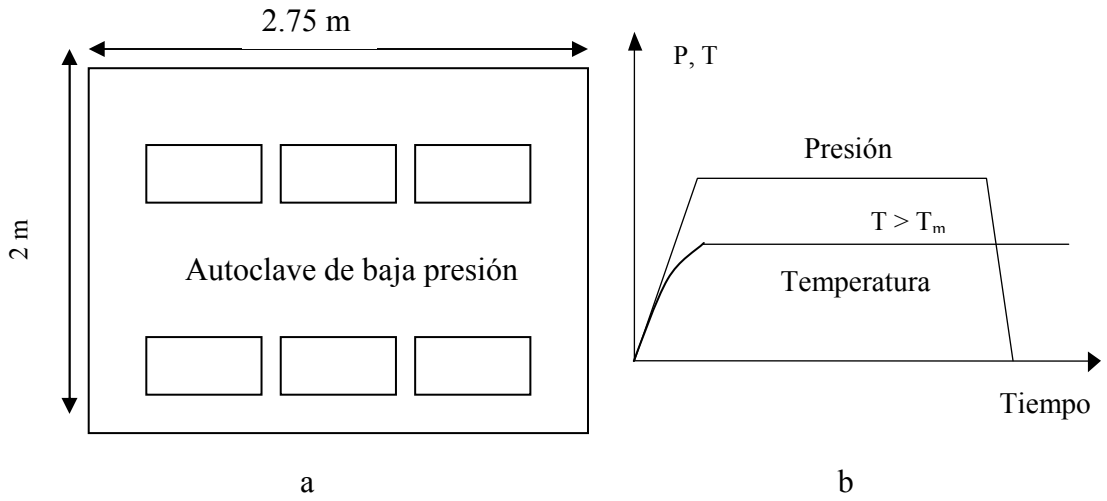
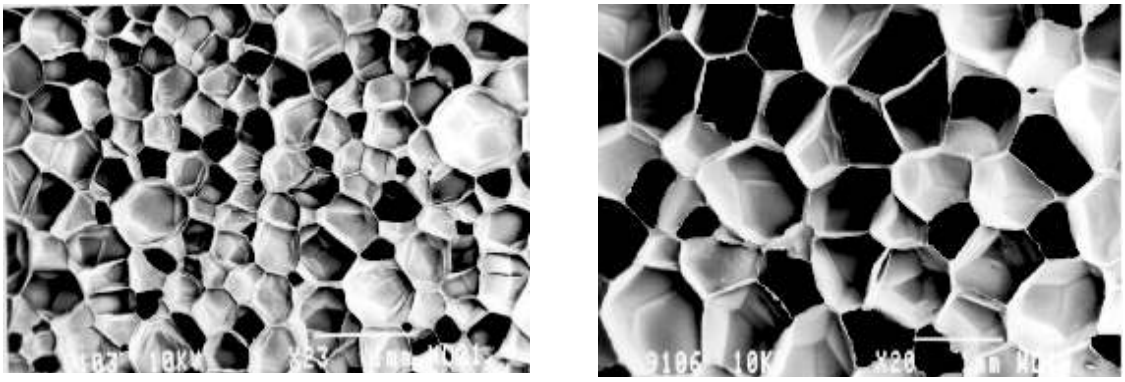


Figura 3.6. Tercera fase del proceso de espumado. a) autoclave de baja presión. b) programa de temperatura y presiones.

El aspecto del material tras la expansión es el de un bloque de espuma de celda cerrada, de pequeño espesor (3 cm), presentando pieles en ambas superficies. En muchas aplicaciones las pieles superficiales son posteriormente eliminadas. Nuestros análisis se realizaron siempre sobre materiales a los que se les había eliminado la piel, con el fin de eliminar posibles efectos relacionados con la presencia de la misma.

Dos micrografías de la estructura final, correspondientes a las espumas LD15 y LD70, se incluyen en la figura 3.7. A partir de esta figura se puede apreciar que la geometría de las celdas dista mucho de las esferas observadas en la fase anterior del proceso. La caracterización geométrica de las celdas se realizará en el capitulo 5, apartado 5.2.



a b

Figura 3.7. Micrografías de las espumas: a) LD15 b) LD70.

3.3. PARÁMETROS CONTROLABLES.

El proceso de espumado explicado previamente permite, mediante la variación de diversos parámetros, controlar la estructura final del material. Este hecho posibilita producir una amplia variedad de espumas, lo que desde el punto de vista de nuestra investigación era muy interesante ya que nos facilitaba la realización de un trabajo más completo y profundo en el que cada variable era analizada en diversas condiciones

3.3.1. Control de la densidad.

Este parámetro se puede regular a través del valor de la presión impuesta durante la segunda fase del proceso. Una figura aproximada de la dependencia de la densidad con la presión del gas se muestra en la figura 3.8.

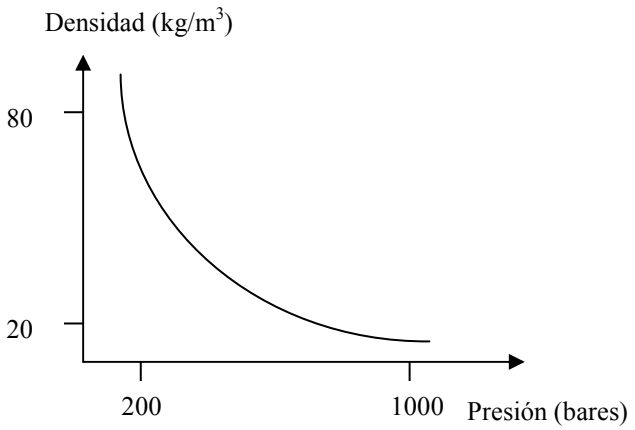


Figura 3.8. Control de la densidad a través de la presión.

3.3.2. Control del tamaño medio de celda.

Dimensión que puede ser modificada actuando en la velocidad con la que se reduce la presión en la segunda fase del proceso. La densidad de burbujas creadas en la plancha semi-sólida depende del valor de dicha velocidad. Cuanto mayor es la velocidad mayor es el número de burbujas creadas (mismo contenido total de gas) y ello da lugar a un menor tamaño de celda para la misma densidad macroscópica.

3.3.3. Control del color

Mediante la mezcla de diferentes aditivos (generalmente orgánicos) Zote Foams es capaz de producir espumas de aproximadamente 28 colores diferentes[9]. Según sus

especificaciones las propiedades generales del producto apenas dependen del color del material (salvo en el caso de las espumas negras).

A la plancha sólida se la conforma con un color muy intenso ya que el posterior espumado, debido al aumento de volumen da lugar a una espuma con menor color aparente.

3.4. NOMENCLATURA.

La nomenclatura utilizada en esta investigación ha sido la misma que utiliza la empresa que produce las espumas. En la figura 3.9 se esquematizan las reglas generales para la construcción del código de los productos. Zote Foams dispone de toda una gama de colores en muestras de la misma densidad y polímero base.

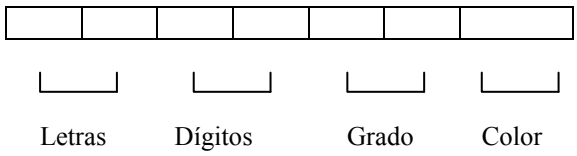


Figura 3.9. Regla generales para la construcción del código de los productos de Zote Foams.

3.4.1. Letras.

Las dos primeras letras en el código de una muestra indican el tipo de polímero base a partir del cual se fabrica la espuma. Así se tienen las siguientes posibilidades:

LD - Espuma preparada a partir de un polietileno de baja densidad (LDPE.)

HD - Espuma preparada a partir de un polietileno de alta densidad (HDPE)

HL - Espuma preparada a partir de la mezcla de un polietileno de baja densidad LDPE (50 %) con un polietileno de alta densidad HDPE (50 %).

EV - Espuma preparada a partir del copolímero etileno y acetato de vinilo con un contenido de VA del 18%.

VA - Espuma preparada a partir de un copolímero etileno y acetato de vinilo con un contenido de VA del 9%.

MP - Espuma obtenida a partir del polietileno de baja densidad LDPE en presencia de catalizadores metalocénicos.

3.4.2. Dígitos.

Después de las letras previamente citadas, aparecen 2 dígitos que informan de la densidad nominal de la espuma, expresando este valor en kg/m^3.

3.4.3. Grado.

Algunas veces aparecen dos letras adicionales, después de los dígitos, que se escriben cuando se quiere indicar algún grado especial, diseñado para aplicaciones específicas. Las letras adicionales y su significado es:

CN - Muestra conductora

FR - Muestra con agentes para retardar la llama.

SD - Muestra disipadora de carga estática.

3.4.4. Color.

Se indica escribiendo el nombre completo del color de la muestra

De todo lo anterior tenemos por ejemplo que, la muestra LD50CNNegra, es una espuma basada en polietileno de baja densidad con 50 kg/m^3 de densidad, conductora y de color negro. La muestra etiquetada como LD33 es una espuma obtenida a partir del polietileno de baja densidad, estándar (no es un grado especial) y con una densidad de 33 kg/m^3. Cuando no se especifica el color es porque la muestra es blanca.

3.5. MATERIALES ESTUDIADOS.

En la tabla 3.1 se encuentran algunas de las principales características de todas las espumas estudiadas. En dicha tabla se incluye el nombre comercial de cada espuma, su composición química (la que nos suministra la empresa), las densidades nominales y reales (medida como se explicará en el apartado 4.3.1.). El número entre paréntesis en algunas espumas se ha utilizado cuando se dispone de más de una espuma de la misma composición química e igual densidad nominal.

Las espumas fueron recibidas con unas dimensiones aproximadas de 50cm x 50cm y con un espesor que variaba entre 1cm y 1.1cm.

Por otra parte, se utilizaron algunas muestras adicionales para estudios más específicos, como el efecto del negro de carbono y del espesor en la conductividad térmica, y la respuesta en ensayos de impacto (tablas 6.1.2 y 7.2.2).

Tipo[1] de Muestra	Nombre de la muestra[2]	Composición Química (Polímero base)	Densidad Nominal (kg/m^3)	Densidad Real (kg/m^3)
LD	LD15	LDPE 100%	15	16.70
	LD18		18	22.51
	LD24		24	24.63
	LD29		29	30.75
	LD33		33	32.03
	LD33(1)		45	32.53
	LD50CNNegra		50	52.30
	LD60Verde		60	58.50
	LD70Negra		70	69.50
HD	HD30	HDPE100%	30	23.50
HL	HL34	50% LDPE + 50% HDPE	34	42.63
	HL47		47	44.23
	HL79Negra		79	71.27
	HL79(1)		79	74.00
	HL79(2)		79	81.00
	HL79(3)		79	83.00
MP	MP24	LDPE 100%	24	24.00
	MP45Azul		45	42.00
VA	VA25	Copolímero etileno acetato de vinilo (9% VA)	25	24.00
	VA35		35	34.20
	VA65		65	61.60
EV	EV50Naranja	Copolímero etileno acetato de vinilo (18% VA)	50	45.30
	EV50Negra		50	46.50

Tabla 3.1 Algunas de las principales características de las espumas estudiadas.

La tabla 3.2 muestra algunas características de los polímeros base, a partir del cual fueron obtenidas las espumas. Estas planchas sólidas nos fueron suministradas por la empresa Zote Foams. La nomenclatura utilizada en esta memoria para citar a las planchas sólidas de cada material fue como sigue: Se utilizó la palabra *Plancha* seguida de las letras que identifican al polímero base constituyente. Así por ejemplo, el material nombrado como Plancha HD es un material sólido con base polietileno de alta densidad.

Otras planchas sólidas obtenidas en el laboratorio a partir de la espuma, también se caracterizaron. El método para obtener estas planchas consistió en:

[1] OBSERVACION :A lo largo de esta memoria llamaremos tipo de material a un conjunto de diferentes densidades, con una composición química definida. Así por ejemplo las muestras LD, HD, MP, son materiales de distinto tipo.

[2] Ya fue citado que para las muestras de color blanco no se especificaba el color.

1. Cortar trozos cuadrados de espuma, de aproximadamente 5 cm de lado e introducirlos entre dos láminas de acero inoxidable.
2. Las muestras así preparadas fueron calentadas hasta una temperatura de 160 ºC, bajo una presión de 300 bares, durante 30 minutos.

En las condiciones anteriores, el gas escapa del interior de la espuma quedando una lámina delgada de material sólido de 0.1 mm de espesor aproximadamente. La nomenclatura utilizada para nombrar a las planchas así obtenidas fue como sigue:

a. Se utilizaron dos letras iniciales para identificar al polímero base constituyente.
b. Seguida de las dos letras, se escribieron dos números que identifican la densidad nominal de la espuma a partir de la cual fue obtenida la correspondiente plancha.
c. Finalmente se escribió la sigla PES. Esta sigla sirve para recordar que la plancha fue derivada de la espuma.

Polímero Base	**Código de la empresa**	**ρ_o (kg/m^3)**	**Color**	**Código en esta memoria.**
Polietileno de baja densidad (LDPE 100%)	LD	910	Blanco	Plancha LD
Polietileno de alta densidad (HDPE 100%)	HD	950	Blanco	Plancha HD
50% LDPE + 50% HDPE	HL	926	Blanco	Plancha HL
Copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA, 18%VA)	EV	928	Blanco	Plancha EV
Copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA, 9%VA)	VA	920	Blanco	Plancha VA
Polietileno Metalocénico	MP	910	Blanco	Plancha MP

Tabla 3.2. Algunas características de los polímeros base a partir del cual fueron obtenidas las espumas. ρ_0 es la densidad medida en el laboratorio.

3.6. ÁREAS DE MAYOR APLICACIÓN DE LAS ESPUMAS LD.

Las aplicaciones reales y potenciales de estas espumas son muy diversas. Con el fin de mostrar las aplicaciones reales de algunos de los materiales basados en LDPE bajo estudio, se ha construido la tabla 3.3. Más información sobre las aplicaciones de las espumas basadas en otras composiciones químicas aparece en la tabla 2.3.

Áreas de Aplicación		**Espumas LD**						
Densidad nominal (Kg/m^3) →		18	24	29	33	45	60	70
Construcción	Juntas de sellado	•	•	•	•	•		
	Juntas de expansión	•		•		•		
	Juntas en cristales dobles		•			•		
	Aislamiento acústico al Impacto					•		
	Aislamiento térmico (tuberías)	•	•	•	•	•		
Embalaje	Embalaje protector antichoque	•	•	•	•	•	•	•
	Protecciones de esquinas	•	•	•	•	•	•	•
	Láminas separadoras	•	•	•	•	•	•	•
	Embalaje de exposición	•	•	•	•	•	•	•
Deporte y Ocio	Accesorios de flotación		•		•	•		
	Artículos de natación	•	•		•	•		
	Juguetes flotantes		•		•	•	•	•
	Colchonetas de gimnasio		•		•	•		
	Plantillas de zapatos deportivos					•		
	Protecciones corporales		•			•	•	•
	Colchonetas de lucha y judo					•		
	Recubrimientos de cascos					•		•
Automóvil	Juntas de estanqueidad		•		•	•		
	Suelos		•			•		
	Aislamiento acústico					•		
	Amortiguación de vibraciones		•		•	•		
	Salpicaderos					•		
	Recubrimiento de interiores	•	•		•	•		

Tabla 3.3. Areas de mayor aplicación de las espumas LD utilizadas en este trabajo

3.7.REFERENCIAS.

1. *Puri, R. R..; and K. T. Collington.; Cellular Polymers, 7(1), 57 (1988).*
2. *Puri R. R.; And K. T. Collington.; Cellular Polymers, 7(3), 219 (1988).*
3. *Rodríguez – Pérez M. A..; Tesis., Universidad de Valladolid. (1999).*
4. *Alveo Technical Documentation, Bahnhofstraise. 7, Luzern, Suiza.*
5. *Brandom, D. K.; Desouza J. P.; Donald G. B.; Garth L. Wilkes.; Journal of Applied Polymers Science., 66, 1543, (1997).*
6. *Kumar, V.; and Weller, J. E.; in "Polymeric Foams", ACS symposium series, pag 101, (1997).*
7. *Eaves D. E.; Cellular Polymers, 7(4), 297, (1988).*
8. *Eaves David.; Polymers and Polymer Composites, 5 (7), 477, (1997).*
9. *Zotefoams plc. Product Guide, Croydon. U. K. (1999).*

CAPÍTULO 4.
TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

4.1. INTRODUCCIÓN.

Investigaciones previas han demostrado que las propiedades físicas de las espumas dependen en una manera compleja de muchos factores[1], algunos de los cuales son además interdependientes.

Estos factores pueden clasificarse como:

1. Factores relacionados con el material (la espuma) y
2. Factores relacionados con las condiciones de experimentación.

Para los primeros, si denominamos f una propiedad física de la espuma, una posible dependencia funcional sería:

$$f= f(C, M, \phi, \delta, f_s, R, \rho_f, ME, F,....) \qquad (4.1)$$

En esta ecuación funcional, los dos primeros factores son características microscópicas del polímero base; C está relacionado con su composición química y M es un factor que da cuenta de su morfología. Los términos microscópicos, ϕ, δ y f_s, relacionados con la estructura celular de la espuma, son el tamaño medio de celda, el espesor de pared celular y la fracción de masa en las aristas, respectivamente. R es un factor que da cuenta de la geometría de las celdas, ρ_f es la densidad de la espuma y ME es un factor que engloba aquellos términos que tengan que ver con las operaciones post-proceso y las condiciones medioambientales, durante y después de la producción. Finalmente, F es un factor que depende de la naturaleza del fluido encerrado por la matriz polimérica.

Es importante citar que la relación previa es muy general, ya que no todas las propiedades físicas de las espumas dependen del conjunto de los factores relacionados anteriormente. Por citar un ejemplo, digamos que es una premisa ampliamente aceptada que el comportamiento térmico de la espuma está condicionado a la forma de las celdas, pero también es cierto que la respuesta mecánica en algunos materiales es independiente del tamaño medio de aquella variable[1,2].

Entre los factores relacionados con las condiciones experimentales, citar las condiciones medioambientales (temperatura y humedad relativa en las que se hace el

[1] Se utilizará en este capítulo los términos, factores relacionados con el material y propiedades del material, indistintamente sin entrar en litigaciones epistemológicas.

experimento) y las especificaciones concretas de experimentación (velocidad de deformación, frecuencia, tipo de deformación mecánica, velocidad de calentamiento, etc.)

Aquí también es importante recordar que aún cuando hay propiedades físicas independientes de las condiciones experimentales, hay otras donde estas son extremadamente relevantes. Un ejemplo de esto último se encuentra en la determinación, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), de la temperatura de transición vítrea en polímeros amorfos ó de la temperatura de fusión en muchos materiales semicristalinos; en ambos casos estas temperaturas dependen de la velocidad a la que se realiza el experimento[3,4].

Es por ello que se ha considerado necesario especificar, las condiciones concretas en las que se han realizado las medidas, tratando además de unificarlas o estandarizarlas en todos los experimentos.

4.2. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA.

En la caracterización microscópica de cada espuma se han seguido dos objetivos generales. El primero se vincula a la determinación microscópica de su geometría celular y el segundo consiste en el análisis químico-físico de la matriz polimérica base de la espuma

El primer objetivo se ha realizado a través de experiencias de microscopía electrónica de barrido (SEM); el estudio de las micrografías SEM ha permitido calcular valores promedios de tamaño de poro, espesor de las paredes celulares, etc. Para alcanzar el segundo objetivo se utilizaron técnicas experimentales como: microscopía electrónica de barrido (SEM), calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos X a ángulos altos (WAXD) y espectroscopía vibracional (IR y Raman).

4.2.1. Determinación de la estructura celular.

En el estudio de los polímeros a través de técnicas SEM existen dos problemas iniciales. Primero, los polímeros son malos conductores de la electricidad y se cargan cuando son bombardeados con un haz de electrones; esto hace que el campo eléctrico producido por la carga creada interactúe con el haz incidente y con los electrones secundarios que generan la señal, distorsionando la imagen. Es una situación bien conocida y se soslaya recubriendo las muestras con una película conductora.

El segundo problema está relacionado con los daños que puede recibir el material durante su observación, es decir cuando es bombardeado con electrones altamente energéticos. También existe en este caso una solución que consiste en operar en modo SEI (Secundary Electron Image).

En esta serie de experiencias se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM – 820. Las características generales de operación de este tipo de equipos pueden consultarse en sus manuales de funcionamiento y en textos introductorios a las técnicas[5,6].

La preparación de las muestras para la determinación del tipo de celda, tamaño medio de celda (ϕ), distribución de tamaño de celda, homogeneidad y anisotropía se realizó como sigue:

i. En cada plancha y en manera aleatoria, se eligen porciones del material a partir de las cuales y previo enfriamiento en nitrógeno líquido, son cortados paralelepípedos de aproximadamente 2cm x1cm x Z cm, donde Z es el espesor de la espuma. El procedimiento de cortado en frío garantiza tener una superficie plana y evita el arrastre y deformación de las paredes celulares, hecho que sucede cuando el corte se realiza a temperatura ambiente.

ii. Sobre estos paralelepípedos se deposita una fina capa de oro.

Las muestras así preparadas se introducen en la cámara del SEM para ser analizadas.

4.2.1.1. Tipo de celda.

Se trata de una medida inmediata que se realiza observando las micrografías. El tipo de celda, es decir si la celda es abierta o cerrada o intermedia entre ambas, es una conclusión simple. Todas las muestra estudiadas en éste trabajo presentaron la totalidad de sus celdas cerradas.

4.2.1.2. Tamaño medio de celda (ϕ).

Método de las Intersecciones.

El método utilizado para la determinación del tamaño medio de celda, fue el que más aparece en la bibliografía, al que se denomina método de las intersecciones[7-9]. En todas las experiencias se realizaron 3 fotografías en zonas distintas de cada una de las

muestras preparadas según la descripción previa. Los pasos siguientes explican dicho método.

i. En cada micrografía se trazaron 10 líneas de referencia equiespaciadas. Se midió la longitud de cada una de las líneas y se registró su valor x_i (i = 1 – 10); normalmente este valor es constante ya que coincide con la longitud de la fotografía.

ii. Se contó el número de celdas que intercepta cada línea. Este se denotó por N_i.

iii. Se determinó el tamaño medio de celda por línea, o_{li}, mediante la razón de la longitud de la línea x_i y el número de celdas contadas que interceptan dicha línea, N_i. Esto es:

$$o_{li} = \frac{x_i}{N_i} \tag{4.2}$$

iv. El paso *iii* se repite para cada una de las líneas de referencia de forma que el valor medio del tamaño de celda para la primera micrografía, o_1, es el promedio aritmético de los valores medios de celda por línea. Es decir:

$$o_1 = \frac{\sum_{i=1}^{10} o_{li}}{10} \tag{4.3}$$

v. Para obtener un valor correcto de dicho tamaño se deben introducir, además, dos factores multiplicativos en la ecuación 4.3. Estos son: el factor de escala de la fotografía, A y el valor numérico 1.62.

Este último factor geométrico permite obtener un tamaño de celda tridimensional a partir de los datos medidos en una fotografía bidimensional[10].[2] Así se tiene:

$$\phi_1 = \frac{\sum_{i=1}^{10} o_{li}}{10} * A * 1.62 \tag{4.4}$$

vi. Los pasos anteriores se repitieron para cada una de las otras dos fotografías obtenidas por SEM para la misma espuma. Se obtuvieron de este modo ϕ_2 y ϕ_3.

[2] En esta caracterización se está asumiendo que cualquiera que sea la forma del poro, su diámetro está asociado con la esfera inscrita tangente a las caras del poliedro que esencialmente conforma cada celda.

vii. El valor del tamaño medio de celda de la espuma ϕ se obtuvo a partir del promedio aritmético de los tres valores previos, esto es:

$$\phi = \frac{\phi_1 + \phi_2 + \phi_3}{3} \tag{4.5}$$

viii. La desviación estándar de estos tres valores se determinó utilizando la ecuación 4.6

$$\Delta\phi = \left(\frac{\sum_{j=1}^{3} \left(\phi_j - \phi\right)^2}{3} \right)^{1/2} \tag{4.6}$$

La población de celdas analizadas en estas medidas está comprendida entre 300 y 400 por fotografía. Se tiene así, una población total de poros de 900 - 1200, cifra que como se ha probado es representativa de la estructura celular completa de la muestra bajo estudio[9,11,12].

Por otra parte, se encontró que la desviación estándar nunca superó el 4% del valor medio de ϕ.

Es bien conocido que una buena parte de las espumas poliméricas son materiales anisótropos lo que se debe, principalmente, a la forma de sus celdas[13,14]. En general, las celdas tienen un mayor tamaño medio en la dirección paralela a la dirección de espumado. Teniendo en cuenta lo anterior, y de cara a tener una caracterización completa de la estructura celular, se midió el tamaño medio de las celdas en cada una de las tres direcciones principales del material. La nomenclatura utilizada para caracterizar las diferentes direcciones y los parámetros de la celda, se muestran en la figura 4.1. Z coincide con la dirección del espesor y X e Y son direcciones perpendiculares entre sí y a Z. La elección de las direcciones X e Y es arbitraria ya que no hay forma posible de asignar éstas a una dirección u otra.

El tamaño medio de celda para cada una de las direcciones se determinó como se ha explicado en los párrafos previos y el coeficiente de anisotropía AN se definió de acuerdo con la expresión:

$$AN = \frac{\phi_{mayor}}{\phi_{menor}} \tag{4.7}$$

Es decir se trata de la razón de tamaños de poro en direcciones extremales.

Realizadas estas operaciones se encontró que en las espumas bajo estudio las celdas constituyentes son geométricamente isótropas ($AN \approx 1$) por lo que fue suficiente medir en una dirección para determinar el valor de ϕ.

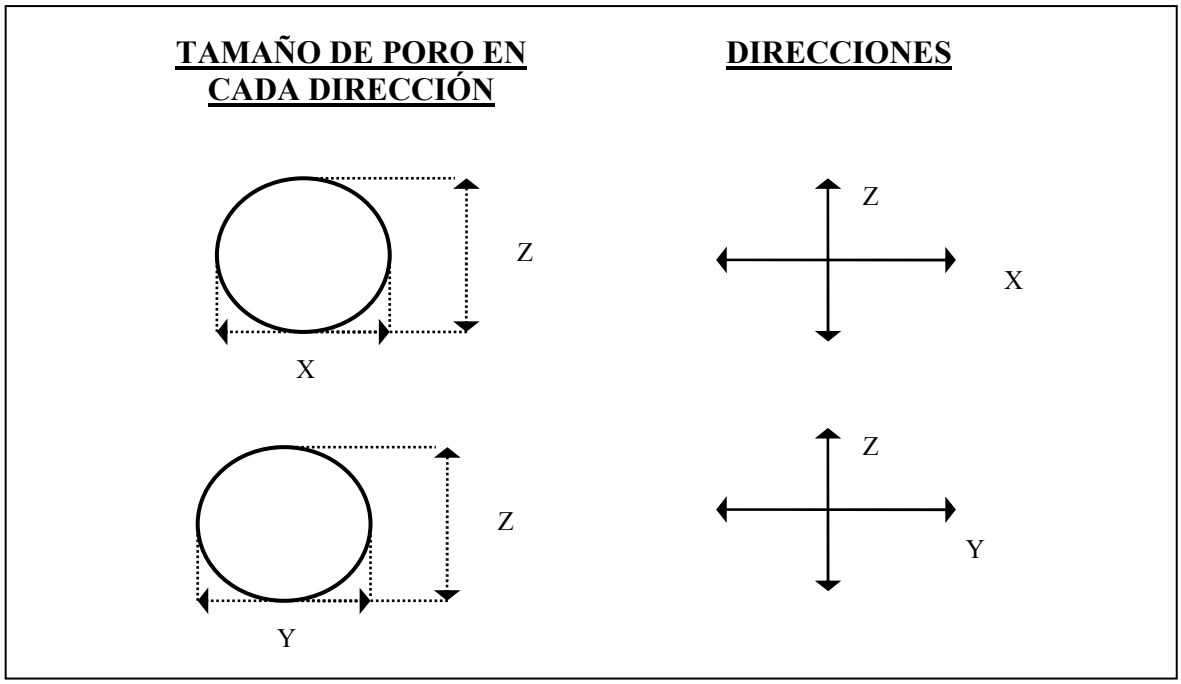


Figura 4.1. Nomenclatura utilizada para caracterizar el tamaño de celda en las diferentes direcciones. La forma de las celdas dada en la figura es una visión muy simplificada de la forma real de las celdas que como se ha especificado es poliédrica.

Distribución de Tamaño de Celda, Tamaño Medio, homogeneidad y Anisotropía.

El método de las intersecciones no es el único[7,15] . Una distribución estadística de tamaño de celdas puede también alcanzarse a partir de las micrografías, midiendo la distancia entre paredes de celda consecutivas a lo largo de cada línea de referencia. Los datos obtenidos, número de celdas (n_i) con tamaños comprendidos entre a_i y b_i, se trataron estadísticamente para obtener el tamaño medio de celda (R), la homogeneidad de la estructura a través de la medida de la desviación estándar normalizada (DSN) y, el coeficiente de asimetría (CA). [9,15].

El procedimiento se estableció como sigue:

i. El análisis de cada micrografía se realizó midiendo sobre 10 líneas de referencia equiespaciadas. Como ya se dijo anteriormente, la población de celdas oscila entre 300 y 400 celdas por fotografía. En cada línea de referencia ha de medirse las

distancias internas (pared – pared) de las celdas interceptadas (m_i) y su eventual repetición (f_i).

ii. El valor del tamaño medio de celda viene dado por

$$R = \sum_i m_i f_i \tag{4.8}$$

iii. La desviación estándar normalizada de la distribución, se obtiene a partir de la expresión:

$$DSN = \frac{\left(\sum_i (m_i - R)^2 f_i \right)^{1/2}}{R} \tag{4.9}$$

iv. El coeficiente de asimetría (CA), eventual desviación de la distribución Gaussiana, se obtiene mediante:

$$CA = \frac{\sum_i (m_i - R)^3 f_i}{n(DSN)^3 R^3} \tag{4.10}$$

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

Como ya fue demostrado para otros materiales estudiados en este departamento, en estas espumas el tamaño medio de celda y los coeficientes de anisotropía obtenido por el método de las intersecciones coinciden con el tamaño medio de celda obtenida a partir de la distribución de tamaño de celda.[16]. Esta afirmación nos hizo elegir para la mayor parte de los materiales un solo método de estudio, el más rápido, es decir, el primero.

4.2.1.3. Espesor medio de pared. (ξ)

Otra de las características significativas de la estructura celular de las muestras es el espesor medio de pared de la celda ξ. El procedimiento para estimar este parámetro en una espuma, fue el siguiente[11,12]:

i. Se sumergió en nitrógeno líquido suficiente material como para obtener 3 muestras fracturadas para analizarlas por SEM. Este procedimiento garantizó tener una visión nítida de las paredes y las aristas celulares.

ii. A las muestras fracturadas así obtenidas se les evaporó una fina capa de oro sobre la superficie fracturada, antes de introducirlas en la cámara SEM para analizarlas.

iii. Se seleccionó, al azar, una pared celular de una de las muestras y se midió directamente en la pantalla del microscopio electrónico su espesor ξ_i. Este procedimiento se realizó con otras 30 paredes más de la misma muestra.

iv. El espesor medio de pared de la muestra seleccionada ξ_1, se obtuvo como el promedio aritmético de las treinta paredes medidas. Esto es:

$$\xi_1 = \frac{\sum_{i=1}^{30} \xi_i}{30} \tag{4.11}$$

v. Las etapas *iii* y *iv* se repitieron para cada una de las otras dos muestras de la misma espuma. El espesor medio de pared de la espuma en particular se alcanza a partir de la expresión:

$$\xi = \frac{\xi_1 + \xi_2 + \xi_3}{3} \tag{4.12}$$

vi. La desviación estándar de estos tres valores se determinó utilizando la ecuación 4.13.

$$\Delta\xi = \left(\frac{\sum_{j=1}^{3} \left(\xi_j - \xi\right)^2}{3} \right)^{1/2} \tag{4.13}$$

La población de paredes analizadas fue de 90 paredes por espuma. Esta cantidad la consideramos representativa de la estructura celular completa de la muestra bajo estudio.

La desviación estándar no superó el 6% del valor medio de ξ.

4.2.1.4. Fracción de material sólido en las aristas de la celda, (f_s).

La fracción de masa sólida en las aristas, f_s, se obtuvo utilizando el método propuesto por Kuhn[17]. Este método ya fue explicado en el apartado 2.3.1. Los cálculos se realizaron utilizando las ecuaciones 2.3.13 a 2.3.15 en las cuales recordemos es necesario conocer previamente, además del diámetro medio de poro y el espesor medio de pared celular, el diámetro efectivo de las aristas celulares ϕ_s.

Método de Determinación del diámetro efectivo de las aristas (ϕ_s).

i. En las muestras preparadas para la medición del espesor de pared, se hicieron 4 micrografías al azar, del tipo de la que se muestra en la figura 2.5.

ii. En cada una de las micrografías se trazó un círculo, llamado círculo efectivo de la arista, y se midió su diámetro ϕ_s (ver figura 2.6.).

iii. El valor del diámetro efectivo de las aristas de la espuma es el promedio aritmético de los 4 valores ϕ_{si}. Es decir:

$$\phi_s = \frac{\sum_{i=1}^{4} \phi_{si}}{4} \qquad (4.14)$$

La desviación estándar de ϕ_s se obtuvo como la desviación estándar de los cuatro valores de ϕ_{si}. Este valor no superó el 6%.

4.2.2. Estudio de las características de la matriz polimérica.

4.2.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Medidas de la temperatura de fusión (Tm) y del índice de Cristalinidad (χ_c).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico, ampliamente utilizada en el campo de los plásticos, que permite obtener información rápida y precisa sobre transformaciones de fase y propiedades térmicas que están ligadas a la estructura molecular, procesado y morfología de los polímeros base de nuestros materiales[18-20]. Es por ello un método imprescindible en investigaciones como la que se desarrollan en nuestro laboratorio.

En este trabajo, todos los experimentos se realizaron en un DSC 30 (Mettler). La temperatura se calibró a través de las referencias que suministran los puntos de fusión de tres metales, indio, zinc y plomo, mientras que la energía se calibró usando una muestra estándar de indio.

Dos fueron los métodos de medición. El primero tiene como objetivo la identificación del polímero base empleado en la fabricación de las espumas, procedimiento que ya fue utilizado en nuestras investigaciones anteriormente[21]. El segundo se centra en el estudio detallado de cada termograma para conocer la morfología cristalina de la matriz polimérica.

MÉTODO 1. Identificación del polímero base[21].

En este método se utilizó un programa de calentamiento de las muestras dividido en tres segmentos cuyos desarrollo y fines se analizan seguidamente:

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

***Segmento 2*:** Tras el borrado de la historia térmica se realiza un experimento de cristalización entre 200 ºC y –40 ºC a una velocidad de enfriamiento de 10 ºC/min.

Segmento 3: Por último, y tras el experimento de cristalización, se efectúa un segundo calentamiento entre –40 ºC y 200 ºC, también a la velocidad estándar de 10 ºC/min.

De cada uno de los programas de calentamiento y en los correspondientes termogramas se obtuvieron propiedades características de la matriz polimérica base de cada espuma. Así la temperatura de fusión (T_m) se tomó en el mínimo de la curva de entalpía frente a temperatura, y la cristalinidad se calculó dividiendo la entalpía de fusión de la muestra entre la entalpía de fusión de una muestra del mismo material totalmente cristalina. El valor utilizado para la entalpía de fusión de la muestra 100% cristalina de polietileno y del copolímero de etileno acetato de vinilo, fue 288 J/g[22]. En el programa de enfriamiento se obtuvieron la temperatura de cristalización (T_c) y el índice de cristalinidad.

El primer calentamiento (*segmento 1*) suministra información acerca de la morfología de la fase cristalina en la matriz polimérica de la muestra tal como nos es suministrada por la empresa Zote Foams, es decir se trata de una muestra comercial de la que no sabemos los tratamientos térmicos finales que ha sufrido durante su procesado y eventual almacenamiento. Es por ello necesario eliminar (borrar) esta "historia" previa de las muestras y ello se consigue manteniendo la muestra a 200 ºC durante un tiempo óptimo que se estimó en 5 minutos. Realizada esta operación previa la información que se obtiene a partir de las etapas de cristalización y del segundo calentamiento, han de deberse únicamente a las características propias de la matriz polimérica de la espuma.

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

Por otro lado es bien conocido que uno de los factores instrumentales que afecta a las curvas DSC es la masa de material con la que se realiza el experimento[18]. Debido a ello y para eliminar en lo posible el efecto de este factor en todas las experiencias, se mantuvo una masa fija de aproximadamente 2.2 mg.

MÉTODO 2. Comportamiento en fusión y cristalización de la matriz polimérica.

Es bien conocido que muchos son los factores que afectan el comportamiento en fusión y cristalización de un material polimérico. Algunos de los más importantes son: su historia térmica, su composición química, su grado de polimerización, el grado de ramificación, su eventual copolimerización, el espesor de las lamelas cristalinas, la velocidad a la cual la muestra es calentada, entre otros[3,4,23-25]. Pero hasta la fecha no se han analizado los posibles efectos de otros factores, como son las pequeñas dimensiones de las paredes y aristas celulares, sobre el proceso de fusión y cristalización cuando este fenómeno ocurre en una espuma. La explicación de los detalles experimentales para conseguir evaluar estas influencias, es el objetivo que detallamos en este apartado.

Las distintas condiciones de espacio físico en los que tiene lugar el crecimiento de agregados cristalinos pueden ser valorados llevando a cabo un estudio acerca de las pequeñas diferencias en el porcentaje de cristalinidad y en la temperatura de fusión de las espumas cuando se realizan termogramas en muestras de idéntica naturaleza polimérica pero con distintos espesores

Tener exactamente el mismo polímero base se consigue preparando planchas sólidas a partir de las espumas, como se mencionó en el apartado 3.5, y hacer idénticos borrados previos. Los espesores considerados para el análisis fueron el correspondiente a las paredes celulares en cada espuma ($\approx$ 5 μm) y el espesor resultante en las planchas sólidas obtenidas a partir de las mismas ($\approx$ 500 μm).

Para conseguir los objetivos propuestos se realizaron una serie de experimentos que se detallan a continuación.

El programa de calentamiento también se compone de tres etapas:

***Segmento 1*:** Calentamiento entre –40 ºC y 135 ºC, para las muestras LD y, –40 ºC y 110 ºC para las espumas VA, con una velocidad de calentamiento de 10 ºC/min. Las muestras se mantuvieron a la temperatura final, durante 2 minutos, tiempo que se comprobó era suficiente para asegurar el borrado de la historia térmica[26]. La temperatura final se escogió como la temperatura máxima de fusión de la muestra más 5 grados. Se comprobó que el tiempo de dos minutos garantizaba el borrado de la historia térmica y no era un tiempo excesivo como para dar lugar a grandes fugas de gas desde el interior de los poros que pudiera colapsar las paredes de las celdas.

***Segmento 2*:** Tras el borrado de la historia térmica se realizó un experimento de cristalización entre la temperatura final del segmento 1 y –40 ºC, a una velocidad de enfriamiento con magnitud igual a la de calentamiento definido en el segmento previo.

***Segmento 3*:** Por último, y tras el experimento de cristalización, se realizó un segundo calentamiento entre –40 ºC y 140 ºC a la correspondiente velocidad de calentamiento.

De cada uno de los programas de calentamiento se obtuvieron tanto la temperatura de fusión como el índice de cristalinidad, en manera análoga al método descrito anteriormente.

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

Todas las experiencias han sido realizadas en un difractómetro de polvo Philips 1050/71, operando en modo continuo entre los ángulos de Bragg $2\theta = 5º$ y $2\theta = 40º$. La radiación utilizada corresponde a la línea K_α del cobre (λ_1=1.54060, λ_2=1.54439).

Las muestras se cortaron en forma de paralelepípedo de longitud 3.5 cm, y con las otras dimensiones iguales entre si e iguales al espesor Z de la plancha. De cada plancha se extrajeron dos muestras; una con su arista de 3.5 cm paralela a la dirección referenciada como X y la otra con su arista de 3.5 cm paralela a la dirección transversal referenciada como Y. Un esquema de la geometría de las experiencias y la configuración de las muestras se ilustra en la figura 4.2.

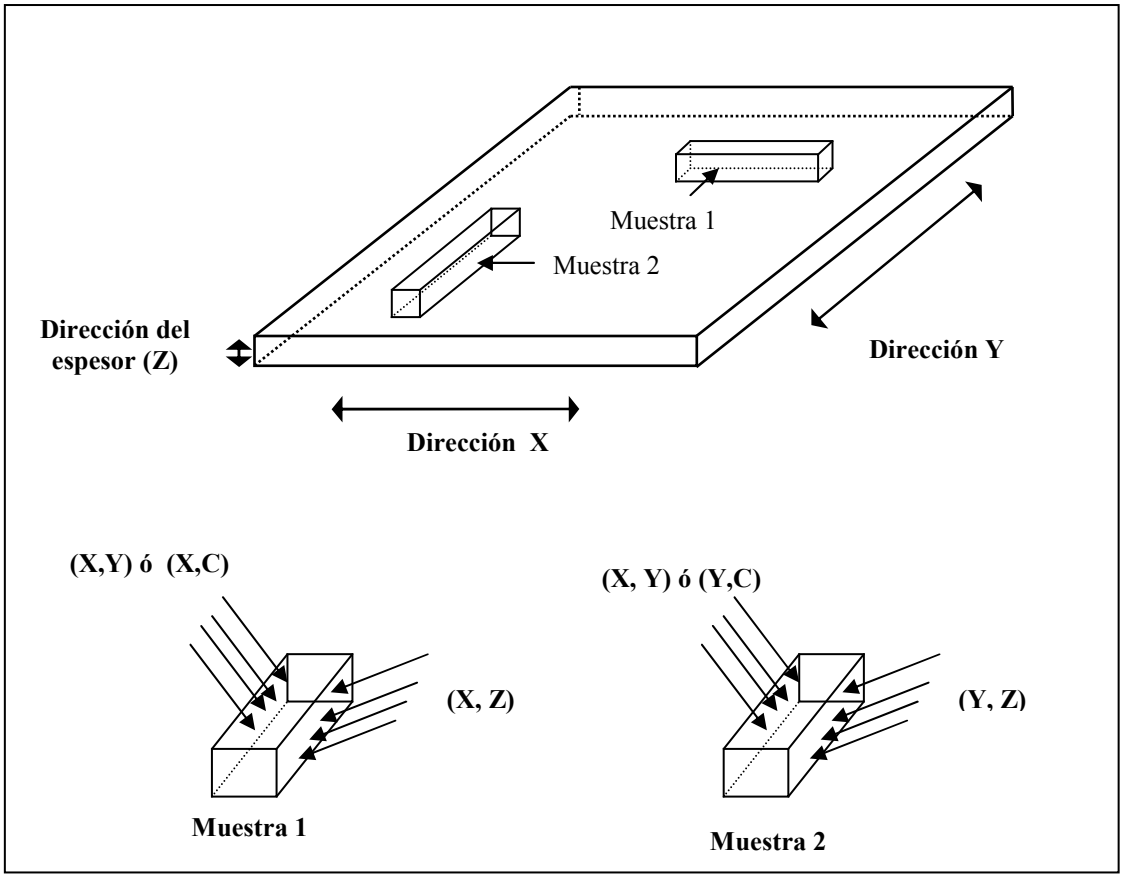


Figura 4.2. Geometría de los experimentos de difracción de rayos X.

De los difractogramas realizados, se obtuvo:

a) La posición e intensidad de los picos asociados a la fase cristalina del material.

b) De la comparación de los difractogramas efectuados en las diferentes direcciones se pudo alcanzar información acerca de la posible orientación preferencial de la estructura ordenada polimérica.

Esta condicionada orientación de la fase cristalina se analizó a través del estudio de los valores de los cocientes de intensidades entre picos característicos de cada tipo de polímero[27-31]. Para el polietileno, muchos autores usan la razón de intensidades de los picos I(200)/I(020)[27-30]; otros autores emplean, también para el polietileno, la razón de intensidades de los picos I(110)/I(200)[31]. En este trabajo se usó la razón I(110)/I(200) debido a que estos picos son más intensos y con ello se disminuye el error en la evaluación de su área.

4.2.2.3. Identificación del polímero base y determinación del coeficiente de extinción por espectroscopía infrarroja.

. Cuando se intenta identificar o caracterizar materiales poliméricos a escala molecular, habitualmente se recurre a alguna de las formas de la espectroscopia vibracional[32]. Las más usadas son las espectroscopías Infrarroja y Raman.

La espectroscopia infrarroja es una técnica básica en la detección de los estados vibracionales moleculares. Las frecuencias vibracionales son características de cada grupo funcional y dichas frecuencias son además sensibles a parámetros como la conformación, la morfología de las cadenas moleculares, la interacción intermolecular, etc.[32]. Estas razones hacen que habitualmente se utilice esta técnica para la identificación de polímeros y aditivos, efectos de acoplamiento entre diferentes grupos, tacticidad del polímero, cristalinidad y la eventual orientación molecular.

En este trabajo se utilizó esta herramienta para la identificación del polímero base, como técnica complementaria al DSC, pero fundamentalmente se usó en la evaluación del porcentaje de energía transmitida a través de la muestra cuando se hacían experimentos en trasmitancia, magnitud necesaria para la determinación de otras características.

Medida del coeficiente de extinción.

Un parámetro que da cuenta de la disminución en la intensidad de la radiación externa cuando atraviesa una espuma, es el coeficiente de extinción k.

La transmisividad τ (cociente entre la intensidad trasmitida I y la incidente I_0) se define en cada punto de la muestra por la ley de Beer. Esto es

$$\tau = \frac{I}{I_0} = e^{-kZ} \qquad (4.15)$$

donde k es el coeficiente de extinción de la espuma (función de la frecuencia de la radiación) y Z es el punto donde se estima τ.

Las mediciones de transmisividad se realizaron en el rango de longitudes de onda en el cual existe una suficiente radiación emitida a temperaturas próximas a la ambiental. Este rango está en la región de números de onda $\left(1/\lambda\right)$ comprendida entre 400 y 4000 cm^{-1}. Es decir en la región del infrarrojo.

Los espectros se registraron con un equipo FTIR Bomen. El proceso de medición fue como sigue:

i. Se cortaron 5 piezas delgadas de aproximadamente 3cm x 3cm x Z, siendo Z el espesor de las muestras cortadas. Esta dimensión se varió entre 0.5mm y 2.5mm.

ii. Se operó el espectrómetro en el modo transmitancia y se registró previamente el espectro de IR de la cavidad vacía donde se ubicaría la muestra. Esta medida corresponde a la intensidad cien por cien transmitida I_0 (ecuación 4.15).

iii. En el mismo modo de operación y después de la etapa *ii* se registró el espectro de una muestra de espesor conocido.

iv. Trazando una línea base horizontal justo encima del espectro, se estimó el porcentaje de radiación trasmitido a través de la muestra ($\frac{I}{I_0}$) para el espesor dado.

v. Se registraron los valores Z y $\log(\frac{I}{I_0})$

vi. Los pasos *ii* a *v* se repitieron para cada uno de los espesores cortados de la espuma.

vii. Se representó $\log(\frac{I}{I_0})$ frente a Z. La pendiente de esta recta es el coeficiente de extinción k de la espuma medida.

Los pasos *i* a *vii* se repitieron para cada una de las espumas bajo estudio.

4.2.2.4. Medida del espesor de las lamelas cristalinas mediante espectroscopía Raman.

Como ya se dijo en el apartado 4.2.2.3, la espectroscopia Raman es una importante herramienta analítica en la identificación de polímeros. Esta técnica tiene además otros puntos de interés entre los que destaca la posibilidad de determinar la distribución de espesores de las lamelas cristalinas presentes en la matriz polimérica de la espuma.

Para realizar esta medida es necesario actuar en el rango de muy bajas frecuencias ($\nu < 40$ cm^{-1}), donde el análisis de los modos acústicos longitudinal (LAM) da información acerca del espesor de las lamelas cristalinas. La teoría involucrada en este procedimiento se esbozará en el apartado 5.1.6.

En nuestras experiencias se utilizó un espectrómetro SPEX 1403. La excitación instrumental fue suministrada por un láser de Ar^+ con una longitud de onda de la radiación de 514.5 nm. La potencia del láser fue limitada a 100 mW para evitar el calentamiento y degradación de la muestra.

4.2.2.5. Morfología de la fase cristalina.

Un método ampliamente usado para revelar la estructura de polímeros semicristalinos está basado en el ataque químico de la superficie del mismo[33-37]. El ataque en las poliolefinas consiste en actuar mediante determinados ácidos sobre la parte amorfa del polímero. El ácido ataca débilmente las lamelas cristalinas y en manera importante a la fase amorfa dejando así una imagen que permite estudiar la morfología cristalina mediante SEM u otra técnica microscópica.

Existen muchas investigaciones para el PE relacionadas con posibles optimizaciones en estas técnicas de ataque químico[36], pero no tenemos constancia de que hasta la fecha, se haya realizado con éxito estudio alguno en relación con las espumas de polietileno. Solamente tenemos referencia de las investigaciones de Loveridge[37] autor que intentó revelar la morfología cristalina en espumas de polietileno de alta densidad, pero no pudo lograrlo atribuyendo su fracaso a que posiblemente sus muestras no fueron atacadas lo suficiente o a que no existían esferulitas en las paredes celulares de estos materiales.

En este trabajo se ha retomado la investigación de estos autores, con unos resultados interesantes. Los detalles del tratamiento seguido son los siguientes:

i. Se preparó una solución de $KMnO_4$ (7% w/w) en ácido sulfúrico concentrado, en la cual se sumergieron las muestras de LD y VA, con ayuda de pinzas, durante 30 minutos (ataque químico). La solución se mantuvo a temperatura ambiente.

ii. El ataque se detuvo sacando la muestra y sumergiéndola inmediatamente en otra solución de ácido sulfúrico diluido en agua (1:10) durante 5 minutos y a una temperatura de 0 ºC.

iii. Sucesivamente la muestra es lavada con peróxido de hidrógeno durante otros 5 minutos y con acetona diluida (1:1) durante otros 5 minutos.

iv. Finalmente la muestra se deja secar y se pasa a la observación SEM.

4.3 CARACTERIZACIÓN MACROSCÓPICA.

En la presente investigación se han estudiado un conjunto de propiedades macroscópicas, de especial interés en relación con las aplicaciones de las espumas poliméricas. A continuación presentamos como se realizaron los experimentos para cada una de las diferentes propiedades analizadas.

4.3.1. Densidad.

La densidad es una de las características fundamentales de un material celular y por esto su medida resulta fundamental de cara a su completa caracterización. Las muestras en las que se determinaría la densidad fueron previamente acondicionadas a 24ºC y humedad relativa del 50%. La densidad se midió usando el sistema de medida de densidades diseñado por Mettler para la balanza AT261. Este método se basa en el principio de Arquímedes, a partir del cual la densidad de un sólido se puede determinar con la ayuda de un líquido auxiliar de densidad conocida ρ_0 (agua en nuestro caso).

El procedimiento de medición fue como sigue:

i. El sólido previamente acondicionado a 24ºC fue pesado en aire y en el líquido auxiliar . Sus pesos fueron registrados como P_{aire} y $P_{líquido}$ respectivamente.

ii. La densidad ρ del sólido puede calcularse en primera aproximación mediante la expresión.

$$\rho \approx \frac{P_{aire}}{P_{aire} - P_{líquido}} \rho_0 \qquad (4.16)$$

Por otra parte es necesario considerar que la primera pesada (P_{aire}) se realiza en aire, por lo que la muestra experimenta un empuje debido a la presencia de dicho gas. Por lo tanto para mejorar la precisión del resultado es necesario hacer la corrección de pesada, lo que se traduce en añadir la densidad del aire a

temperatura ambiente (ρ_{aire}=1.2 kg/m^3) al resultado obtenido mediante la ecuación 4.16.

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

Con estas consideraciones la densidad del sólido se puede calcular a partir de la relación:

$$\rho = \left[\frac{P_{aire}}{P_{aire} - P_{líquido}} \rho_0(T) + 1.2 \right] (kg/m^3) \qquad (4.17)$$

iii. En cada espuma se cortaron y midieron 3 muestras. El valor de la densidad de la espuma utilizado en esta investigación fue el valor medio de las tres mediciones obtenidas. La desviación estándar en ningún caso superó el 1%.

4.3.2. Propiedades térmicas.

4.3.2.1. Conductividad térmica.

Una de las principales aplicaciones de las espumas poliméricas es como aislantes térmicos. Debido a la poca proporción de sólido en una espuma y a la consecuente gran fracción de volumen de gas, con menor conductividad, la conductividad térmica resultante de la espuma es muy inferior a la del sólido a partir del cual fue producida.

Para las medidas de conductividad térmica se utilizó el equipo "Rapid K Heat Flow Meter" de la casa Holometrix. Un esquema simplificado del conductivímetro puede observarse en la figura 4.3.

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

$$q = \lambda A \frac{\Delta T}{Z} \qquad (4.18)$$

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

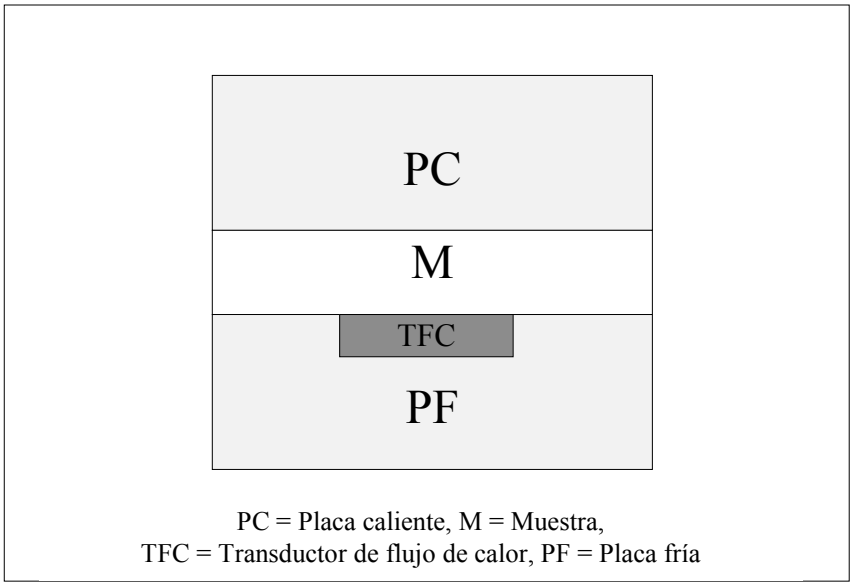


Figura 4.3. Esquema simplificado del equipo utilizado para la medida de la conductividad térmica

El equipo consta de un transductor de flujo de calor (TFC) y de dos placas, una caliente (PC) y una fría (PF), entre las cuales se coloca la muestra. El transductor es una termopila cuadrada de 10 cm de lado, colocada en el centro de la placa fría, con una sensibilidad de 40 μV/ºC. Para las medidas de temperatura el equipo dispone de termopares localizados en las placas calientes y fría. El área total de una placa es 30x30 cm^2 por lo que el resto de la muestra, la parte que no está en contacto con el transductor, actúa como un escudo térmico que mantiene el flujo de calor uniforme en la zona central[38].

La naturaleza del equipo exige un continuo calibrado que lleva a la definición de un coeficiente de corrección o de calibración. Su cálculo se efectúa realizando mediciones de conductividad térmica en una muestra patrón (tal como se explicará más adelante) y con ayuda de la ecuación 4.19.

$$N = \frac{\Delta T}{Q}\frac{\lambda_p}{Z_p} \qquad (4.19)$$

donde ΔT es la diferencia de temperaturas entre la placa superior e inferior, Q es el flujo de calor medido por .,LKOI98el transductor, λ_p y Z_p, son respectivamente la conductividad térmica a la temperatura de medición y el espesor de la muestra patrón.

Comparando las ecuaciones 4.18 y 4.19 se puede inferir que N es una constante que depende del área que atraviesa el flujo de calor y de los factores de conversión a unidades internacionales de las lecturas en temperatura y flujo de calor. Así, N se expresa habitualmente en [w/K]. El valor de N determinado, para una temperatura de 24ºC fue de 0.481825 w/K.

Una vez calibrado el equipo la conductividad térmica de una espuma concreta puede ser determinada con la ecuación de Fourier modificada con el factor de corrección N:

$$\lambda = NZ\frac{Q}{\Delta T} \qquad (4.20)$$

El procedimiento de medición de la conductividad térmica a 24ºC fue como sigue:

i. La placa superior se fijó a una temperatura T_s de 39ºC y la placa inferior a una temperatura T_i de 9ºC tomándose la conductividad térmica obtenida bajo estas condiciones como conductividad térmica a la temperatura media entre T_s y T_i. Es decir 24 ºC.

Esta linealidad en la función $\lambda(T)$, en el rango de temperaturas estudiado, es admisible cuando el incremento de temperaturas entre los focos caliente y frío no es muy grande. La diferencia fijada de 30ºC para todas las medidas, se ha comprobado previamente que se encontraba dentro del rango lineal previamente citado[39].

ii. Se utilizaron muestras cuadradas de 30 cm de lado y las medidas de flujo de calor se realizaron bajo condiciones de flujo estacionario a través de la muestra, de acuerdo con las normas ASTM C518 e ISODIS 8301.

Se tomó como criterio para asegurar que las medidas se realizaran bajo condiciones de flujo estacionario que la diferencia entre dos medidas consecutivas, separadas un tiempo de 20 minutos, fuese menor de un 1%. El número de medidas de flujo de calor fue 5.

iii. La conductividad térmica de la muestra se determinó usando la ecuación (4.20), tomando para $\frac{Q}{\Delta T}$ el valor medio de las 5 medidas.

Cada experimento se repitió tres veces para cada espuma y el valor de la conductividad térmica es el correspondiente al valor medio de los tres valores. La desviación estándar de estas medidas se estimó en aproximadamente un 5%.

Los espesores de las muestras estudiadas están en el rango 2 a 30 mm.

4.3.2.2. Expansión térmica (TMA).

Es bien conocido que en materiales poliméricos las transiciones de fase y las relajaciones estructurales van acompañadas por cambios en el coeficiente de expansión en temperaturas significativas. Estos efectos pueden determinarse mediante el análisis termomecánico (TMA), técnica que esencialmente permite medir el cambio en una de las dimensiones de una muestra en función de la temperatura[40].

El coeficiente lineal de expansión térmica (α) se determina a partir de la definición usual:

$$\alpha = \frac{1}{l_0}\frac{dl}{dT} \qquad (4.21)$$

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

Los experimentos se realizaron en un equipo DMA7 de la casa Perkin- Elmer utilizado en el modo TMA. Una descripción detallada de este equipo y de sus posibles aplicaciones puede encontrarse en trabajos previos realizados en el Departamento[41-43].

En estos experimentos se utilizó un sistema de medida de platos paralelos con un diámetro de los platos de 15 mm. El procedimiento seguido se detalla a continuación:

i. Se cortaron muestras en forma cilíndrica con un diámetro de 10 mm. En este trabajo las medidas se realizaron en la dirección de la altura del cilindro (Z).

Las condiciones de platos de 15mm de diámetro y muestras de 10mm de diámetro son las experimentalmente óptimas en las que debe operar el equipo DMA para tener una mayor reproducibilidad en las medidas[41].

ii. El esfuerzo aplicado a las muestras fue de 130 Pa, un valor suficientemente grande para asegurar que los platos permanezcan en contacto con la muestra durante toda la medida y adecuadamente pequeño para poder despreciar la posible deformación producida por dicho esfuerzo[44].

iii. Para obtener el coeficiente de expansión térmica a diferentes temperaturas, fuera del rango donde aparecen relajaciones asociadas a la matriz polimérica (polietileno), se realizó un programa de medidas para temperaturas entre 5 y 25 ºC. Para ello inicialmente la muestra se enfrió hasta 5º C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 minutos. Seguidamente se llevó a cabo un calentamiento controlado entre 5 ºC y 25 ºC a una velocidad de 1 ºC/min. Finalmente se mantuvo la muestra durante 15 minutos a la temperatura final del experimento. Cada experiencia tuvo así, una duración de 50 min.

iv. En estas condiciones el coeficiente de expansión lineal entre 15 ºC y 50 ºC se determinó usando la ecuación 4.21. esto es

$$\alpha = \frac{1}{l(50\text{min})} \frac{l(50\text{min}) - l(15\text{min})}{(T(50\text{min}) - T(15\text{min}))} \tag{4.22}$$

Las medidas se realizaron tres veces para cada uno de los materiales en estudio y el coeficiente de expansión lineal de cada uno de ellos fue el promedio de los valores medidos. La desviación estándar de estas tres medidas fue del orden de un 4%.

4.3.3. Propiedades mecánicas.

Varios son los objetivos que se persiguen cuando se hace un estudio de las propiedades mecánicas de materiales espumados. Estos se pueden enmarcar en intereses puramente científicos y estrictamente tecnológicos.

Los primeros, buscan conseguir hacer un estudio detallado de la influencia de parámetros como la densidad de la espuma ρ_f, el tamaño medio de poro ϕ, el espesor de paredes celulares ξ, la geometría de los poros, la morfología de la fase cristalina, etc.,

sobre las características mecánicas y físicas en general; su objetivo principal es identificar las relaciones propiedades – estructura y mecanismos de deformación. Los beneficios que aportan este tipo de correlaciones es el poder diseñar espumas plásticas para aplicaciones específicas, sobre la base del conocimiento de la estructura de la espuma y las propiedades de la matriz sólida.

Desde un punto de vista estrictamente tecnológico el interés se centra en buscar la respuesta global de una familia de espumas, elaboradas con uno u otro proceso de manufacturación, ante estímulos mecánicos o físicos. Se caracteriza así, por ejemplo, su capacidad de absorción de energía (embalajes, protección contra choques, etc.), su comportamiento esfuerzo – deformación a altas y bajas velocidades de deformación, su comportamiento en estructuras de bajo peso ("cores" en paneles), su comportamiento como aislantes de vibraciones (sistemas de amortiguamiento de vibraciones, suelos, etc.), pero sin más objetivo que el definir un catálogo de propiedades medias, de manera que la empresa comercializadora de los productos conozca sus ventajas y limitaciones.

En esta investigación y en relación con las propiedades mecánicas se buscaron los dos grandes objetivos generales.

El primero fue establecer correlaciones entre características estructurales de una espuma genérica y sus propiedades físicas (mecánicas) más significativas. El segundo consistió en definir a priori, las características químicas y estructurales (parámetros de diseño) necesarias en una espuma de poliolefina para satisfacer una determinada aplicación real.

Para cumplir con ambos objetivos fue necesario establecer varios tipos de experimentos mecánicos. La mayor parte de ellos presentan como característica fundamental el hecho de que la muestra es sometida a un esfuerzo de compresión. Ello es debido a que en las aplicaciones mecánicas más importantes de las espumas (embalajes, core de paneles, etc.) el modo de deformación principal es el de compresión[45].

Un aspecto experimental a tener en cuenta es que existen ciertas limitaciones en las dimensiones de las muestras cuando se realizan medidas de compresión. Por ejemplo, para evitar el alabeo ("buckling") de la muestra se necesita que ésta tenga una superficie mínima en relación con su altura[46]. Dicha área mínima viene definida por la expresión:

$$A_{min} = (1.33Z)^2 \qquad (4.23)$$

donde Z es el espesor de la muestra. La relación anterior se tuvo en cuenta en las experiencias aquí realizadas, al establecer el área mínimo de muestra para un espesor dado.

Volviendo a la definición de los experimentos de compresión, en los siguientes apartados analizaremos las tres técnicas utilizadas en nuestra investigación

4.3.3.1. Ensayos en compresión a bajas velocidades de deformación.

Para estudiar el comportamiento general de una espuma, en ensayos de compresión y a bajas velocidades de deformación se procedió en la siguiente manera:

i. Se cortaron en cada plancha tres muestras cilíndricas de 10 centímetros de diámetro.

ii. Cada muestra fue sometida a ensayos de compresión en una máquina Instron (modelo 5500R6025) a temperatura ambiente, a una velocidad de deformación $d\varepsilon/dt = 10^{-1}\ s^{-1}$. Se registraron las curvas esfuerzo (σ) versus deformación (ε) en compresión. La deformación máxima alcanzada en cada experimento fue aproximadamente del 75 %.

iii. Tras el primer programa de carga, las muestras se dejaron recuperar a una velocidad de deformación $-(d\varepsilon/dt)$ obteniendo el correspondiente registro de las curvas esfuerzo - deformación en recuperación.

Los pasos *II* y *III* conforman lo que se denomina un ciclo de carga y descarga.

Cada muestra fue sometida a 5 ciclos de carga y descarga en forma consecutiva.

La respuesta del material fue el promedio de los tres valores obtenidos para cada espuma. La temperatura de medición fue la temperatura ambiente y la humedad relativa del 50%.

Los pasos anteriores se repitieron para cada espuma en estudio.

De los experimentos anteriores se pueden obtener una serie de parámetros característicos para la velocidad de deformación usada y cada ciclo; todos ellos se caracterizan en la figura 4.4. Algunos de las más importantes son[47]:

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

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

$$W^i(\varepsilon) = \frac{1}{100}\int_{\varepsilon_0^i}^{\varepsilon} \sigma(\varepsilon)d\varepsilon \qquad (4.24)$$

$$W^i(\sigma) = \frac{1}{100}\int_0^{\sigma} \sigma \frac{d\varepsilon}{d\sigma} d\sigma \qquad (4.25)$$

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

Este es un parámetro importante en términos de la aplicación de los materiales. Se tratará este punto extensamente más adelante, en este mismo apartado, bajo el nombre de diagramas de absorción de energía.

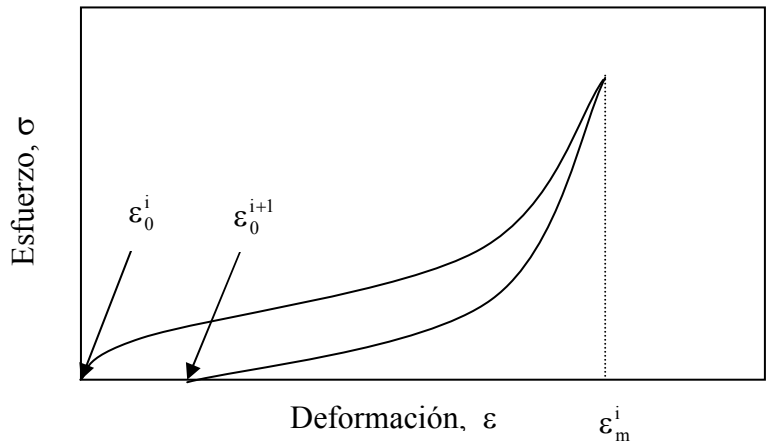
c) ***Deformación residual para el ciclo i-ésimo (nr^i).***

$$nr^i = \frac{\varepsilon_0^i}{\varepsilon_m^{(i-1)}} 100 \qquad (4.26)$$

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

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

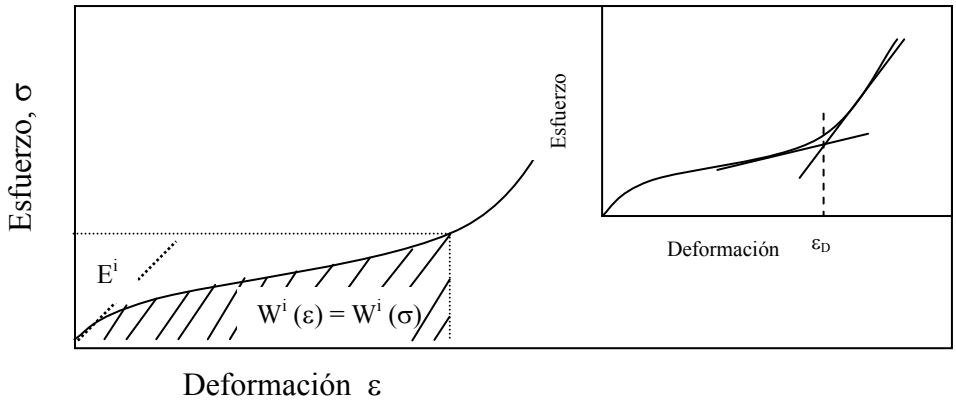
La forma de obtener el esfuerzo de colapso es a partir del intercepto de la recta obtenida cuando se representa el esfuerzo σ en función de $\frac{1}{1-\varepsilon-\rho_f/\rho_s}$. Dicha representación se realiza en el primer y quinto ciclo de carga, para deformaciones comprendidas entre un 20 y 50 % de la curva esfuerzo – deformación.



Nomenclatura para los diferentes ciclos.

ε_o^i = Deformación mínima en el ciclo i-ésimo.

ε_m^i = Deformación máxima en el ciclo i-ésimo



E^i = Pendiente de la curva esfuerzo deformación en el ciclo i-ésimo.
$W^i(\varepsilon) = W^i(\sigma)$ = Energía absorbida como función de la deformación ε o como función del esfuerzo σ para el ciclo i-ésimo.
ε_D = Deformación de densificación.

Figura 4.4. Nomenclatura utilizada para caracterizar los diferentes ciclos y cálculo del módulo de elasticidad y de la energía absorbida.

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

Cuando las deformaciones son suficientemente altas, las paredes superiores e inferiores de las celdas comienzan a tocarse, con lo que empieza a deformarse el material polimérico que forma dichas paredes. Este efecto lleva a lo que se denomina densificación de la espuma. No existe una manera única de definir la deformación crítica a la que comienza la densificación, puesto que se pueden seguir varios criterios. Nosotros

hemos utilizado el siguiente: la deformación de densificación ε_D es el valor de la deformación donde se interceptan las dos rectas tangentes a la curva esfuerzo – deformación (con la deformación expresada en tanto por cien), trazadas como se ilustra en el recuadro de la figura 4.4, de forma que se pueda resolver, la subida abrupta en la curva.

f) ***Diagramas de absorción de energía.***

Ya se había hecho referencia en el capítulo 2, que una de las áreas de mayor aplicación de las espumas poliméricas es el embalaje. El principio del empaquetamiento o embalaje, es diseñar un material y una geometría que pueda absorber energía, manteniendo el pico de fuerza trasmitido al objeto embalado, por debajo del límite del cual le causa daño o peligro. Esto ha involucrado grandes esfuerzos de los científicos para conocer los materiales que mejor se comportan ante una situación determinada.

El porcentaje de materiales plásticos utilizados para embases y embalaje es de aproximadamente 33 % de la producción mundial (estimada en unas 97 millones de toneladas en 1998) y un alto porcentaje de este valor está constituido por materiales espumados.[48]. Así encontramos embalajes para electrodomésticos, ordenadores, componentes microelectrónicos, etc., y cada uno de estos objetos tiene un nivel máximo de esfuerzo soportable antes de presentar daño permanente. Por todo ello, parecía indispensable caracterizar los materiales ante distintas solicitaciones y en circunstancias muy parecidas a las que se encuentra en su uso diario.

Cuando un objeto embalado colisiona contra objetos planos y más grandes que él, estamos ante un caso de compresión. Si por el contrario el objeto contra el que colisiona es mas pequeño, estamos ante un caso de indentación.

Existen diferentes aproximaciones para caracterizar la absorción de energía por parte de espumas poliméricas. Entre ellas se pueden citar los métodos basados en el factor de Janssen o curvas de amortiguamiento (J), en el factor de amortiguamiento (C), el método de la curva de Rusch y los diagramas de absorción de energía[49-51]. Todos se basan en un tratamiento matemático de las curvas experimentales esfuerzo - deformación.

De todas ellas, la de mayor generalidad y utilidad son los **diagramas de absorción de energía** sobre todo en experimentos en compresión y las **curvas de amortiguamiento** en ensayos de indentación.

Desarrollaremos aquí el método para obtener los diagramas de absorción de energía en experimentos en compresión a bajas velocidades de deformación y dejaremos para más adelante la forma de realizar las curvas de amortiguamiento en ensayos de indentación (apartado 7.2.2.3).

Construcción de los diagramas de absorción de energía.

i. *Primer paso:* Representar una familia de curvas esfuerzo – deformación para un mismo tipo de material (igual composición química y tipo de proceso de espumado) y con diferentes densidades. (figura 4.5, primer paso)

ii. *Segundo paso: P*artiendo de las curvas anteriores y usando la ecuación 4.25 se obtiene la energía absorbida por el material en función del esfuerzo aplicado a la espuma. (figura 4.5 segundo paso)

iii. *Tercer paso:* La muestra óptima válida para un esfuerzo dado será aquella que absorbe más energía hasta alcanzar dicho esfuerzo.

De la figura resultante en el paso anterior es posible concluir que cada espuma tiene unas óptimas posibilidades para un esfuerzo determinado. Este esfuerzo viene definido por el hombro en la curva de energía, ya que en este punto la curva de dicha espuma está por encima de cualquier otra curva correspondiente a otra espuma de la misma familia.

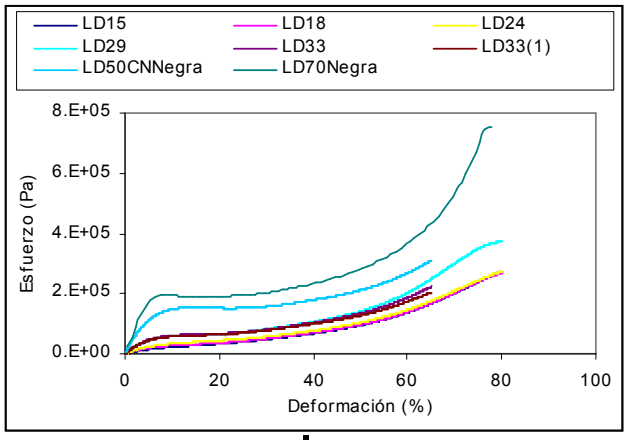
Para cada espuma podemos encontrar dicho punto (hombro en la curva energía frente a esfuerzo), y la envolvente de dichos puntos. Esta envolvente tiene aproximadamente un comportamiento lineal ($W = a + b\sigma$) y da cuenta de la relación existente entre la energía absorbida y el esfuerzo, información imprescindible en la elección óptima de una espuma (figura 4.5, tercer paso).

En resumen para un esfuerzo dado, y para un conjunto de espumas de diferentes densidades e idéntica composición química, existe una espuma que absorbe más energía que las demás. A partir de la figura 4.5 (tercer paso) se puede determinar, para dicho esfuerzo, cual es la densidad óptima (la que más energía absorbe) y cual es la máxima energía que es posible absorber.

Construcción de los diagramas de absorción de energía para cada tipo de espuma.

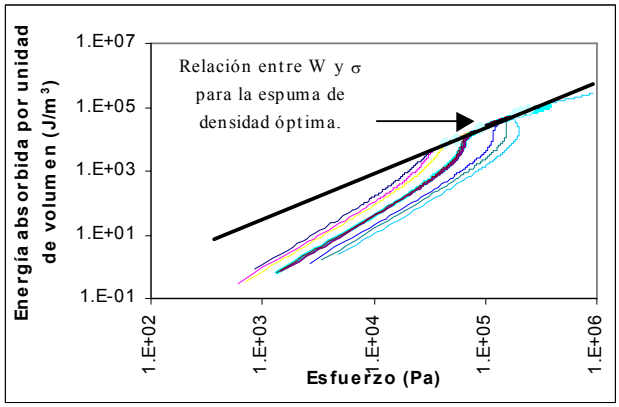
Curvas esfuerzo deformación para espumas con la misma composición química. (Espumas LD, 1er ciclo).

Primer paso



Energía absorbida por unidad de volumen en función del esfuerzo. (Espumas LD primer ciclo).

Segundo paso



Relación entre W y σ para la espuma de densidad óptima: W=a+b* σ

(Espumas LD, 1er ciclo).

Tercer paso

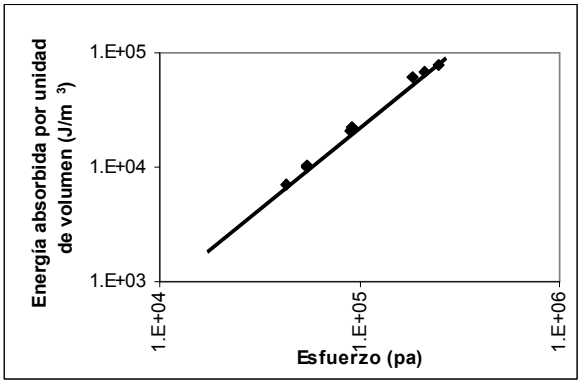


Figura 4.5. Ejemplo de construcción de un diagrama de absorción de energía

Algunos comentarios sobre el método anterior son:

- Es posible obtener la relación $W = a + b\sigma$ para cada tipo de material y para cada ciclo. Esta relación se usará en apartado 7.1.3.3 para comparar la energía absorbida por espumas de diferente tipo (diferente composición química).
- En embalajes el esfuerzo σ (esfuerzo máximo permitido) está relacionado con el máximo esfuerzo que es posible aplicar al material que se desea proteger sin que este sufra daño. Este esfuerzo es un dato conocido en cada situación concreta, por lo que los diagramas anteriores pueden usarse para el diseño de embalajes en aplicaciones reales.
- Finalmente, se debe tener en cuenta que el método previo puede aplicarse siempre que se conozcan las curvas esfuerzo - deformación de un conjunto de materiales, y que aunque nosotros, por razones de limitación experimental, lo hayamos empleado para velocidades de deformación relativamente bajas, también se podría aplicar para más altas velocidades.

4.3.3.2. Ensayos de Impacto por Caída de Dardo.

Dos fueron los tipos de ensayos realizados en caída de dardo; cada uno de ellos facilitará importante información complementaria, sobre el comportamiento de las muestras estudiadas frente a un impacto mecánico. Los **ensayos en rotura** permiten aplicar la mecánica de fractura elástico – lineal para obtener la resistencia a la rotura y la tenacidad de las muestras bajo estudio y, los **ensayos de rebote** en indentación permiten obtener el módulo de elasticidad del material a relativamente altas velocidades de deformación.

Con los experimentos que explicaremos a continuación se pretende poder caracterizar mecánicamente los materiales poliolefínicos en estudio, a altas velocidades de deformación. La relación entre las propiedades evaluadas y la estructura del material se describirá el apartado 7.2.

Todos los ensayos se realizaron en un equipo instrumentado DARTVIS (CEAST, Torino). Dos fueron los dardos utilizados, constituidos por cabezales hemisféricos de 12.7 mm y 19.7 mm de diámetro respectivamente e instrumentados mediante galgas (o calibradores) extensiométricas.

Ensayos a rotura.

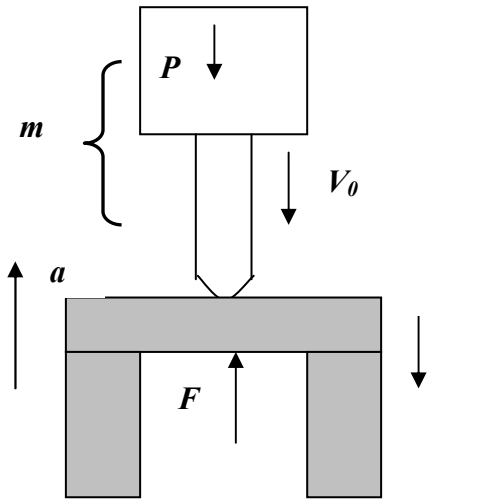
i. Se cortaron muestras cilíndricas de 8 cm de diámetro y espesor Z.

ii. La muestra se fija mediante un sistema de anillos de 60 y 80 mm de diámetro interno y externo respectivamente.

iii. Se eligieron condiciones extremas de rotura compatibles con el equipo, es decir la mayor masa de dardo (3.743 kg) y el cabezal de menor diámetro (12.7 mm). La altura de caída fue de 0.99 m, máxima longitud disponible en el equipo.

Con las condiciones previas se alcanza una velocidad de impacto de 4.4 m/s lo que para una muestra de 25 mm de espesor equivale a una velocidad de deformación[3] de 168 s^{-1}. La mayor parte de las muestras impactadas tenían un espesor de 25 mm. (ver tabla 7.2.2)

iv. En las citadas condiciones se comprobó que el dardo perforaba las espumas, siendo despreciables los efectos dinámicos y el porcentaje de energía perdida por el impactor (inferior al 5%). Esta situación es típica y permite determinar, a partir del registro que el equipo hace de la fuerza sobre el cabezal con el tiempo y a partir de esta magnitud, la aceleración del cabezal (a), la velocidad (v), la posición (x) y energía (E) del cabezal en función del tiempo[52] (figura 4.6).



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

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

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

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

Figura 4.6. Geometría y ecuaciones para los ensayos de impacto, dentro del análisis estático.

[3] La velocidad de deformación se define dividiendo la velocidad de impacto entre el espesor de la muestra.

Un registro de la fuerza en el tiempo típico del comportamiento de los materiales bajo estudio, en este tipo de experimento, puede verse en la figura 4.7.

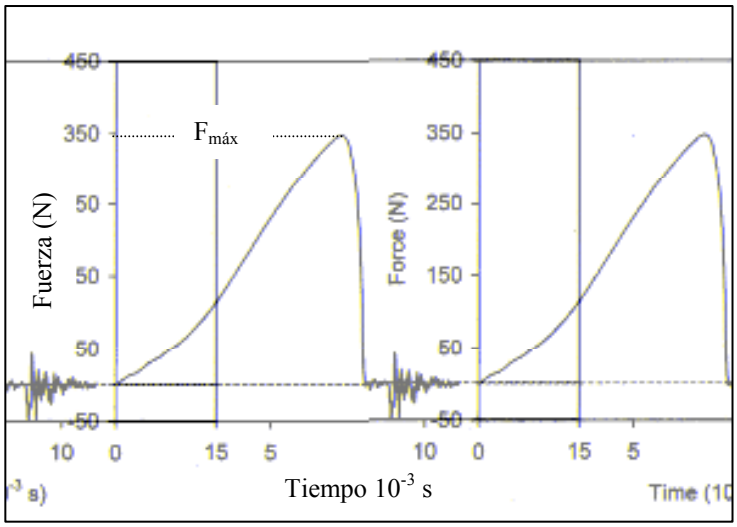


Figura 4.7. Curva fuerza aplicada en función del tiempo durante un ensayo de penetración en rotura

Por otra parte, también este tipo de curvas suministra el valor de la fuerza en el punto máximo, $F_{máx}$, a partir de la cual se obtiene la resistencia a la rotura para el esfuerzo máximo[53], $\sigma_{máx}$.

$$\sigma_{máx} = \frac{F_{máx}}{Z^2}(1-\nu)\left(0.485\log\frac{a}{Z}+0.52\right) \qquad (4.27)$$

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

v. De la figura 4.7 y aplicando la ecuación que determina E(t) a partir de los valores medidos de F(t) (ver figura 4.6), se obtuvo la energía perdida por el dardo hasta el momento en que se alcanza la fuerza máxima. Esto permitió calcular la tenacidad, energía perdida por el dardo hasta que se alcanza la fuerza máxima por unidad de volumen de muestra involucrado en el impacto (área del cabezal multiplicado por el espesor de la muestra).

Los ensayos en rotura se hicieron para tres muestras por cada espuma. El $\sigma_{máx}$ se obtuvo a partir del promedio aritmético de los tres valores. La desviación estándar de $\sigma_{máx}$, valor medio de las tres desviaciones, nunca superó el 1%. La desviación estándar en la tenacidad fue del 4%.

Ensayos de rebote en indentación.

Tres experimentos distintos fueron realizados en lo que se ha denominado ensayos de rebote en indentación. En los dos primeros se emplea una sistemática de proceso y de cálculo equivalente. La diferencia estriba en las características geométricas del dardo: cabezal estrecho, cabezal ancho. Esta variable ha sido introducida para estimar posibles diferencias en el módulo de elasticidad con la geometría del impactor. El tercer experimento pretende estimar el amortiguamiento de la espuma frente a diferentes masas del indentador.

a) ***Ensayo de rebote en indentación (cabezal estrecho).***

i. Se cortaron diez (10) muestras, aleatoriamente distribuidas en cada plancha de espuma, con dimensiones de 8cm x 8cm x Z.

ii. Con la muestra situada sobre una placa de acero de igual dimensión que las muestras, se dejó caer el cabezal hemisférico de 12.7 mm de diámetro y masa 0.743 kg (llamado cabezal estrecho). Las alturas ensayadas fueron situadas entre 13 y 30 mm.

Estas condiciones experimentales implican velocidades de impacto (v_o) entre 0.5 m/s y 0.77 m/s y velocidades de deformación entre 20 s^{-1} y 30.8 s^{-1}.

iii. A partir de las curvas registradas para cada una de las alturas definidas en el punto *ii*, se obtuvieron los datos de fuerza máxima $F_{máx}$, tiempo en la altura máxima $t_{máx}$ y tiempo total de contacto del dardo con la muestra impactada t_c.

Los ensayos se realizaron sobre tres muestras de la misma espuma.

La forma de obtener el módulo de elasticidad a partir de los resultados obtenidos, se explicará en el apartado 7.2.3.2.

b) ***Ensayo de rebote en indentación (cabezal ancho).***

La sistemática de este experimento es la misma que la seguida en el ensayo anterior. La única diferencia estriba en que el cabezal usado, tiene ahora un diámetro de 19.7 mm y una masa total de 0.764 kg.

Los detalles para la obtención del módulo de elasticidad son los mismos que los del experimento anterior.

Determinación de las curvas de amortiguamiento.

i. En cada espuma se cortaron 8 muestras de 8cm x 8cm x Z..

ii. Cada muestra se situó sobre una placa de acero de igual dimensión que ellas y se realizaron ensayos de impacto con distintas masas de dardo, desde una altura fija de 7.5 cm. El cabezal utilizado fue el denominado ancho. La masa del dardo varió entre 0.743 kg y 3.743 kg. Estas masas y la altura de indentación elegida permitieron operar en un rango de energías de impacto de 0.56 J a 2.76 J.

iii. El paso *ii* permitió registrar una familia de curvas fuerza versus tiempo, como las ilustradas en la figura 4.7, a partir de las cuales se obtuvieron, entre otros, los datos de fuerza máxima $F_{máx}$.

iv. La desaceleración sufrida por el dardo (en aplicaciones reales sería el objeto embalado), se determinó a partir de la ecuación:

$$a_{máx} = \frac{F_{máx}}{m * g} \qquad (4.28)$$

donde $F_{máx}$ es la correspondiente fuerza máxima soportada por el dardo de masa m y g la aceleración de la gravedad[4].

4.3.3.3. Análisis dinámico mecánico (DMA).

A diferencia de los materiales clásicos inorgánicos los polímeros se caracterizan por su elevado peso molecular y por la existencia de especiales fuerzas intermoleculares. Ambos factores condicionan en manera importante la respuesta mecánica de los polímeros y el que ellas dependan tanto del tiempo como de la temperatura (comportamiento viscoelástico).

Nuestras espumas no pueden ser ajenas a este comportamiento. Por este motivo nos pareció interesante, realizar un estudio exhaustivo de su comportamiento viscoelástico que completaría las anteriores propiedades mecánicas analizadas. El tema tenía un gran impacto científico - tecnológico y además era evidente que los estudios viscoelásticos permitirían investigar el comportamiento microscópico del material bajo

[4] Los ensayos en impacto se realizaron sobre otro conjunto de espumas de mayor espesor (tabla 7.2.2).

esfuerzos y conseguir información acerca de los modos de relajación de las cadenas poliméricas.

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

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

i. Se trabajó en el modo DMA con control sobre las deformaciones estáticas y dinámicas. Esto obedece a que las espumas poliméricas son materiales cuyo comportamiento mecánico, tanto estático como dinámico, se caracteriza por una elevada no linealidad[54,55] y se procura reducir el número de variables implicadas en estos estudios no lineales.

ii. El rango de temperaturas de medición fue entre –60 ºC y la temperatura de fusión de la matriz polimérica (previamente determinada por DSC). La velocidad de calentamiento fue de 5 ºC/min y la frecuencia de medición 1Hz.

iii. Todos los experimentos se realizaron con deformación estática del 2% respecto al espesor de la muestra a temperatura ambiente y deformación dinámica de 0.1% [56].

Los resultados de estos experimentos se recogen en el apartado 5.3.

4.4. REFERENCIAS

1. *Brezny, R.; Green, D.J.; Acta Mettal Mater,* ***38*** *(12), 2517, (1990)*
2. *Gibson, L. J.; Ahsby, M. F.; "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, p.128 – 137, (1988).*
3. *Porter, R. S.; Wang, Li-Hui.; Journal of Thermal Analysis,* ***46****, 871, (1996)*
4. *Plummer, C.J.G.; Kausch, H.; Polymer Bulletin,* ***36****, 355, (1996)*
5. *Manual de operaciones de JEOL JSM – 820.*
6. *Campbell, D.; White, J. R.; "Polymer Characterisation: Physical Techniques", 2nd ed., Chapman and Hall, U.K.,p. 242, (1991).*

7. *Rhodes, M. B.; in "Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour", Hilyard, N.C., Cunningham, A. (ed),Chapman and Hall, London, (1994).*
8. *Sparks, L.L.; Arvidson, J.M.; in Proceedings of the SPI-28th Technical/Marketing Conference, Society of Plastics Industry, Inc., New York, p 273. (1984).*
9. *Sims, G. L.A.; Khunniteekol, C.; Cellular Polymers, **13**, 137, (1994).*
10. *ASTM D3576, Annual Book of ASTM Standards, Vol 8.02, (1994).*
11. *Almanza O.; Rodríguez-Pérez, M. A.; De Saja, J. A.; Cellular Polymers, **18**(6), (1999).*
12. *Almanza O.; Rodríguez-Pérez, M. A.; De Saja, J. A.; Journal of Polymers Science: part B: Polymer Physics, **38,** 993,(2000).*
13. *Cowin, S. C.; Journal of Materials Science, **26**, 5155, (1991).*
14. *Gibson, L. J.; Ahsby, M. F.; "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, p. 182, (1988).*
15. *Rodríguez, M. A.; Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, pags 90-93, (1999).*
16. *Rodríguez, M. A.; Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, pag 94, (1999).*
17. *Kuhn, J.; Ebert, H.P.; Arduini-Schuster, M.C.; Buttner, D.; Fricke, J.; Int. J. Mass Transfer, **35**(7),1795, (1992)*
18. *Runt, J.; Harrison, I. R.; in "Methods of Experimental Physics", Fava, R.A. (ed), Academic Press, New York, (1980).*
19. *Bershtein, V.A.; Egorov, V. M.; "Differential Scanning Calorimetry of Polymers", Ellis Horward Limited, U. K., (1994).*
20. *Llorente M. A.; Horta, A.; "Técnicas de Caracterización de Polímeros", Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, (1991).*
21. *Rodríguez, M. A.; Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, pag 97, (1999).*
22. *.Wunderlich, B.; in Macromolecular Physics, Vol. 2, Academic Press, New York, 1973, (1976).*
23. *Suñol, J.J.; Saurina, J.; Berlanga, R.; Frjas, J.; User Com, No 6, (December 1997).*
24. *Popli, R.; Glotin, M.; Mandelkern, L.; Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, **22**, 407, (1984).*
25. *Mandelkern, L.; Polym. J., **17**, 337, (1985).*
26. *Almanza, O.; Rodriguez-Pérez, M.A.; J. A. De Saja., in press. (2000).*
27. *Fujiyama, M.; Wakino; T.; J. Appl. Polym. Sci., **35**, 29, (1988).*
28. *Chen, Z.; Finet, C.; Liddell, K.; Thompson, D. P.; White, J. R.; J. Appl. Polym. Sci., **46**, 1429, (1992).*
29. *Fujiyama, M.; Wakino, T.; J. Appl. Polym. Sci., **42**, 9, (1991).*
30. *Fujiyama, M.; Wakino, T., J.; Appl. Polym. Sci., **43**, 97, (1991).*
31. *Carole, R.; Marianne, G.; Procceding of Eurofillers Conference, Lyon 99, 6-9 sep (1999).*
32. *Campbell, D.; White, J. R.; "Polymer Characterisation: Physical Techniques", 2nd ed., Chapman and Hall, U.K.,p.50, (1991).*
33. *Sawyer, L. C.; Grubb, D. T; in "Polymer microscopy" ed. Chapman & Hall, London (1989).*
34. *Bassett, D. C.; in Developments in crystalline polymers – 2, edited by Bassett, D. C; chapter 2, pag 67 – 114, (1988).*

35. *Sherman, E. S.; Polym. Eng. Sci.,* ***24*** *(11), 895, (1984).*
36. *Shahin, M. M.; Olley R. H.; Blissett, M. J.; Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics,* ***37****, 2279, (1999).*
37. *Loveridge, P.; Thesis, U. of Birmingan, pag 128, (1994).*
38. *Rodríguez-Pérez, M. A.; Alonso, O.; Souto, J.; Saja, de J.A.; Polymer Testing.,****16****, 287, (1997).*
39. *Rodríguez, M. A.; Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, (1999).*
40. *Campbell, D.; White, J. R.; "Polymer Characterisation: Physical Techniques", 2nd ed., Chapman and Hall, U.K.,p. 313, (1991).*
41. *Almanza, O.; "Optimización de un DMA por Diseño de Experimentos de Taguchi", Memoria para optar el título de: Experto en gestión de calidad., U. de Valladolid, (1998).*
42. *Rodríguez Llorente, S.; "Análisis Dinámico Mecánico: Esudio del PET", Trabajo de Licenciatura, Universidad de Valladolid, (1994).*
43. *Rodríguez Pérez, M. A.; "Estudios Viscoelásticos de Espumas de Poliolefinas", Trabajo de Licenciatura, Universidad de Valladolid, (1995).*
44. *Rodríguez-Pérez, M. A.; Alonso, O.; Duijsens, A.; J., Saja, de J.A.; J. Polym Sci. Polym Phys. Ed. In press (1988).*
45. *Gibson, L. J.; Ahsby, M. F.; "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, p. 122, (1988).*
46. *Miltz, J.; Ramon, O.; Mizrahi, S.; J. Appl. Polym. Sci.,* ***38****, 281, (1990).*
47. *Rodríguez, M. A.; Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, pag 110, (1999).*
48. *Cavanillas, J. M.; Revista de plásticos modernos,* ***79*** *(Nº 526), 424, (abril de 2000).*
49. *Gibson, L. J.; Ahsby, M. F.; "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, p. 212, (1988).*
50. *Zangh, J.; Ahsby ,M. F.; in "Mechanical Properties of Porous and Cellular Materials". Sieradzki, J., Green, D. J Gibson, L. J., eds., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol 207., Boston, (1991).*
51. *Velasco, J. I.; Martínez B. A.; Arencón, D.; Almanza, O.;, Rodríguez-Pérez, M. A.; De Saja, J. A.; Cellular Polymers,* ***19****(2), (2000).*
52. *Casiraghi, T.; Casfiglioni, G.; Ronchetti, T.; J. Matter. Sci.,* ***23****, 459, (1988).*
53. *Timoshenko, S. P.; Woinowsky-Krieger; "Theory of Plates and Shells", McGraw-Hill, New York, p. 71, (1984).*
54. *Hilyard, N.C.; Lee, W.L; Cunningham, A. "Energy Dissipation in Polyurethane Cushion Foams and its Role in Dynamic Ride Confort", Buist J. M., Proceedings of the International Conference on Cellular Polymers, Rapra Technology LTD , London, U.K., (1991).*
55. *Hilyard, N. C.; in "Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour", Hilyard, N.C., Cunningham, A. (ed), Chapman and Hall, London, (1994).*
56. *Rodríguez, M. A.; Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, pags 124-126., (1999).*

CAPÍTULO 5.

CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA.

5.1. CARACTERÍSTICAS DE LA PLANCHA SÓLIDA.

5.1.1. INTRODUCCIÓN.

Hoy en día existen algunos modelos que intentan predecir las propiedades macroscópicas de una espuma a partir del conocimiento de las propiedades de los materiales constituyentes (gas y polímero)[1-3]. Para el caso de espumas con base poliolefina, el polímero base ha sido ampliamente caracterizado térmica y mecánicamente[4] y los catálogos técnicos de las empresas suministran datos suficientes, que siempre hay que verificar, bien porque cada partida industrial tiene diferentes matices de cambio en su formulación y procesado, o bien porque el polímero en sus etapas finales ha estado sometido a distintos procesos térmicos. Estas diferencias son algunas veces las responsables de la divergencia existente entre teoría y experimento y por ello la revisión de los datos de catálogos es una operación imprescindible.

Si centramos nuestro estudio en la predicción de las propiedades de las espumas, resulta muy importante el hecho de que se diferencien las propiedades medidas en el polímero sólido (sin espumar) de las mismas propiedades medidas sobre el material sólido existente en las paredes y aristas celulares de la espuma derivada de él; la microestructura, la orientación molecular, la morfología de las fases cristalina y amorfa, las distribuciones de tamaños de los cristales y consecuentemente las propiedades térmicas y mecánicas pueden no ser las mismas en ambos casos. Por citar algunas diferencias, mencionar como el proceso de extrusión del material sólido provoca orientación preferencial de las cadenas moleculares a lo largo de la línea de extrusión lo que genera propiedades anisotrópicas; esto no se da en las espumas obtenidas a partir del proceso de disolución de nitrógeno donde la expansión ocurre por igual en las tres direcciones. Otro hecho es que el polímero, en la espuma, solidifica en presencia de un gas y en paredes muy delgadas ($\cong 4\ \mu m$), condiciones inexistentes en la solidificación de las planchas sólidas.

Por todo lo anterior, era obligado realizar consecuentes mediciones de RX, IR, Raman y SEM sobre las planchas sólidas y sobre las espumas. El objetivo era detectar posibles diferencias en la morfología de la matriz polimérica de ambas. En este apartado se muestran los resultados y análisis de estas mediciones para las planchas, dejando para el apartado 5.3 el estudio asociado a las espumas.

5.1.2. ESPESOR Y DENSIDAD.

En la tabla 5.1.1 están registrados los valores del espesor y la densidad de las planchas sólidas base de las espumas medidas en nuestro laboratorio. Como ya había sido citado (apartado 3.2), el espesor de las planchas nunca excede los 13 mm.

En relación con la densidad de las planchas basadas en polietileno (PE), el polietileno de alta densidad (HDPE) presenta el valor más alto en esta magnitud (950 kg/m^3). Este valor está en el rango habitual para este tipo de material (941 –967 kg/m^3)[4].

Polímero Base	Código	ρ_0 (kg/m^3)	Espesor (mm)
Polietileno de Baja Densidad (LDPE 100%)	LD	910	9.27
Polietileno Metalocénico	MP	910	9.75
Polietileno de Alta densidad (HDPE 100%)	HD	950	10.76
50% LDPE + 50% HDPE	HL	926	13.07
Copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA, 9%VA)	VA	920	10.30
Copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA, 18%VA)	EV	928	10.92

Tabla 5.1.1. Características básicas de las planchas sólidas base de las espumas estudiadas.

El polietileno de baja densidad (LDPE) tiene una densidad de 910 kg/m^3 igual que la plancha sólida obtenida a partir de catalizadores metalocénicos.

Para los materiales denominados HL, mezcla 50% de HDPE y 50% de LDPE, el valor de la densidad tiene un valor intermedio entre los valores de esta magnitud para cada una de las fases constituyentes.

Por otro lado, analizando las planchas basadas en el copolímero etileno acetato de vinilo, puede verse que las muestras con mayor porcentaje de la unidad acetato de vinilo, presentan mayor densidad, esto es: ρ(18% de VA) > ρ(9% de VA). Esto es debido al superior peso molecular de esta unidad comparada con las unidades de etileno.

5.1.3. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

5.1.3.1 Identificación del polímero base.

La figura 5.1.1 ilustra el termograma de la plancha sólida basada en polietileno LDPE. La curva se puede dividir en tres segmentos asociados a cada uno de los programas térmicos utilizado, que fueron explicados en el apartado 4.2.2.1.

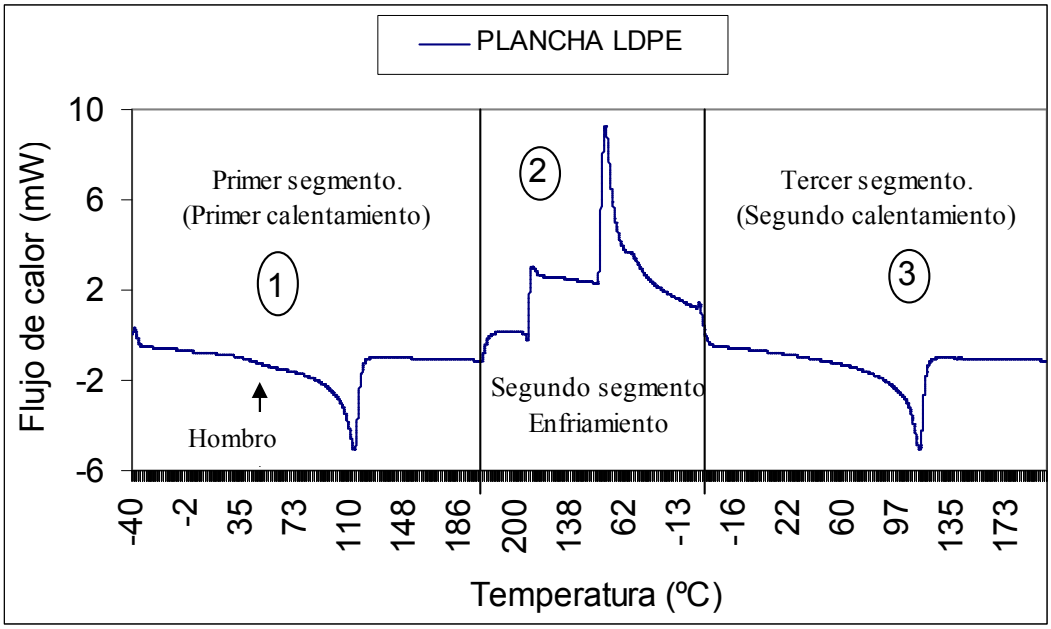


Figura 5.1.1. Termograma DSC de la plancha sólida basada en polietileno LDPE. En la figura se separan los tres segmentos del programa de calentamiento

En la tabla 5.1.2 se indican los valores de cristalinidad χ_c en cada uno de los segmentos, así como las temperaturas de fusión T_m y de cristalización T_c para todas las planchas estudiadas.

Polímero base	χ_{C1}	T_{m1}	χ_{Cc}	**Tc**	χ_{C2}	T_{m2}	**100*** $(\chi_{C1} - \chi_{C2})/\chi_{C1}$
Plancha LDPE	41.6	112.8	36.9	98.8	39.2	111.0	6.0
Plancha MP	41.0	113.2	37.0	88.6	38.7	112.1	5.5
Plancha HDPE	71.1	137.9	66.7	108.1	68.3	135.6	3.9
Plancha HL	58.3	134.4	50.8	109.9	52.6	129.5	9.7
Plancha VA	32.2	97.7	34.4	72.0	29.6	96.9	8.1
Plancha EVA	23.3	82.2	26.7	55.8	20.6	81.9	11.5

Tabla 5.1.2. Valores de cristalinidad, temperatura de fusión y de cristalización de las planchas sólidas base de las espumas. Los subíndices 1 y 2 corresponden al primer y segundo calentamiento, mientras que el subíndice c está asociado con el programa de enfriamiento (segundo segmento) donde ocurre la cristalización del material.

Planchas basadas en LDPE (LD) y polietileno metalocénico (MP).

También en la tabla 5.1.2, es posible apreciar que las planchas LDPE y MP tienen aproximadamente la misma cristalinidad y punto de fusión. Esto determina que al menos para estos dos grados de polietileno, el distinto elemento catalizador utilizado en la

producción de estos materiales no parece generar cambios apreciables en las variables indicadas en la tabla.

Otra observación importante que aparece en los termogramas, correspondiente a las planchas LDPE y MP, es el pequeño hombro endotérmico que aparece en el primer segmento de las curvas DSC de cada uno de los materiales y que no existe en el segundo calentamiento. Como puede apreciarse en la figura 5.1.1, este hombro aparece aproximadamente a 60 ºC. Esta anomalía ha sido asociada al proceso de envejecimiento térmico de las muestras y corresponde a un proceso de recristalización que tiene lugar durante las primeras horas de almacenamiento de las mismas[5-7].

Esta característica última explica, en parte, las ligeras diferencias en cristalinidad observadas entre el primer y segundo calentamiento del mismo material. Los correspondientes valores están registrados en la tabla 5.1.2 y alcanzan el 6% para las planchas LDPE, un valor superior a la incertidumbre experimental de este tipo medidas (3%).

Planchas basadas en HDPE (HD).

En la tabla 5.1.2 se puede observar que los valores de cristalinidad y temperatura de fusión correspondientes al polietileno de alta densidad, son los más altos de todos los materiales estudiados. Una cristalinidad de 71% y una mínima diferencia en cristalinidad entre el primer y segundo calentamiento son una evidencia de la relativa facilidad que tienen las macromoléculas altamente lineales para ordenarse. A partir del correspondiente termograma (figura 5.1.2), es posible afirmar que este material no muestra el hombro asociado al envejecimiento térmico. Esto implica que el HDPE envejece térmicamente muy poco o lo que es lo mismo que el fenómeno de recristalización previamente mencionado apenas se produce. Su bajo valor en la diferencia porcentual entre la cristalinidad en el primer calentamiento y la cristalinidad en segundo calentamiento corrobora esta suposición.

Planchas basadas en mezclas de LDPE y HDPE (HL).

En el caso de las muestras HL, en la figura 5.1.2, se puede apreciar la existencia de dos picos endotérmicos situados en 110 ºC y 134.4 ºC. Estos picos corresponden a la fusión de cada una de las fases constituyentes LDPE y HDPE.

Los valores de cristalinidad y punto de fusión en estas muestras están entre los límites enmarcados por los valores de estos parámetros en las fases constituyentes (tabla 5.1.2).

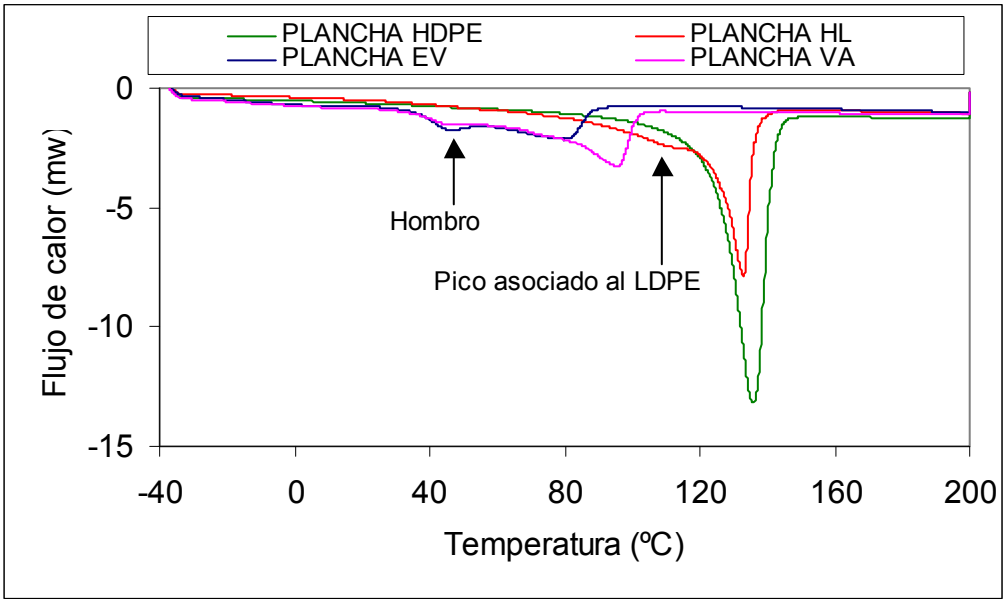


Figura 5.1.2. Termogramas DSC de las planchas sólidas HDPE, HL, EVA y VA (primer calentamiento).

Planchas basadas en el copolímero EVA (muestras EVA y VA).

La figura 5.1.2 también ilustra los termogramas de las planchas preparadas con base copolímero etileno acetato de vinilo (EVA). La muestra denominada plancha EVA, con un 18% de VA, presenta un menor porcentaje de cristalinidad y una inferior temperatura de fusión T_m que las muestras con un 9% de esta misma unidad (denominada plancha VA) (tabla 5.1.2). Ello está de acuerdo con las afirmaciones de otros autores que han demostrado que las unidades de acetato de vinilo introducen una mayor irregularidad en las cadenas moleculares generando un mayor contenido de fase amorfa[8-12].

Finalmente es interesante observar que estas muestras también presentan un fenómeno de envejecimiento térmico, siendo la explicación del fenómeno la misma que se citó para el LDPE. El alto valor en las diferencias en cristalinidad entre el primer y segundo calentamiento indica una mayor dificultad en la cristalización inmediata de estos materiales.

5.1.3.2 Comportamiento en fusión de las planchas sólidas obtenidas a partir de las espumas.

Las planchas sólidas a las que hace referencia este apartado, son las obtenidas según el procedimiento citado en el apartado 3.5. El programa de calentamiento de las muestras obedece a lo estipulado en el método 2 del apartado 4.2.2.1. Los valores de las principales características térmicas de estas planchas, derivadas de los termogramas, están recogidos en la tabla 5.1.3.

Polímero base	χ_{C1}	T_{m1}	χ_{Cc}	Tc	χ_{C2}	T_{m2}
LD15PES	46.0	106.4	39.7	87.5	42.8	108.8
LD18PES	44.1	109.3	39.3	89.8	42.6	110.6
LD24PES	45.6	110.9	39.8	89.9	43.3	111.4
LD29PES	43.9	110.9	39.3	88.5	42.1	112.1
LD33PES	45.2	108.1	39.6	89.2	43.4	108.7
LD60PES	43.3	110.8	38.3	89.5	41.3	112.3
LD70PES	43.8	106.9	39.2	86.9	41.1	109.6

Tabla 5.1.3. Valores de cristalinidad, temperatura de fusión y de cristalización, de las planchas sólidas obtenidas a partir de las espumas. Los subíndices 1 y 2 corresponden al primer y segundo calentamiento, mientras que el subíndice c está asociado con el programa de enfriamiento donde ocurre la cristalización del material.

Los resultados serán comparados con los obtenidos para las correspondientes espumas en el apartado 5.2.3. Un aspecto importante de resaltar es que los valores del índice cristalinidad (χ) y temperatura de fusión (T_m), verdaderamente comparables entre espumas y planchas, son los obtenidos en el tercer segmento de los termogramas (segundo calentamiento), pues son los valores que poseen la misma historia térmica en ambos materiales.

A partir de los datos recogidos en la tabla 5.1.3 es posible determinar que:

- Las planchas LD15 y LD33, obtenidas de las correspondientes espumas, tienen un valor de T_m ligeramente distinto del medido en las demás planchas de la misma familia. Esto indica, que estas dos planchas corresponden a espumas elaboradas a partir de un grado de LDPE distinto del utilizado en la manufacturación de las demás espumas de polietileno de baja densidad.
- Como debía suceder, las características χ_c y T_m de las planchas sólidas derivadas a partir de las espumas son similares a las de la plancha sólida recogida en la tabla 5.1.2 (excepto para la LD15 y LD33). Obviamente las comparaciones han de hacerse en el segundo calentamiento.

5.1.4. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

La morfología cristalina comúnmente observada en polímeros sólidos es tipo esferulitas en las cuales el tamaño depende de la naturaleza del material, del método de cristalización y de la temperatura de cristalización[13-27]. Este fenómeno, además de mostrar un interés fundamental, es también de importancia industrial debido a que la estructura esferulítica está relacionada con la fragilidad mecánica y agrietamiento[20-21], con el comportamiento a la ruptura eléctrica[22-23], con la carencia de trasparencia óptica en películas, entre otras propiedades[24].

Los diámetros de las esferulitas son relevantes o no dependiendo de la aplicación final del material; por ejemplo, es importante que estos agregados sean de gran tamaño cuando se usa el material polimérico como matriz de otros compuestos[26]. Por otro lado, para evitar las "nubes" ópticas en películas, es una práctica común introducir agentes nucleantes que reducen el diámetro de las esferulitas a niveles de las pocas micras[27].

Es por ello que nos propusimos estudiar estas formas morfológicas en nuestros polímeros. Para ello pusimos a punto, a partir de datos bibliográficos, una técnica de ataque químico (permangánico y clorosulfuración) que permitiera visualizar esa ordenación molecular (apartado 4.2.2.5).

La figura 5.1.3 es una micrografía SEM realizada en el interior de la plancha sólida LDPE debidamente atacada. A partir de ella, se puede deducir que:

- Los agregados cristalinos tienen una morfología aproximadamente esférica.

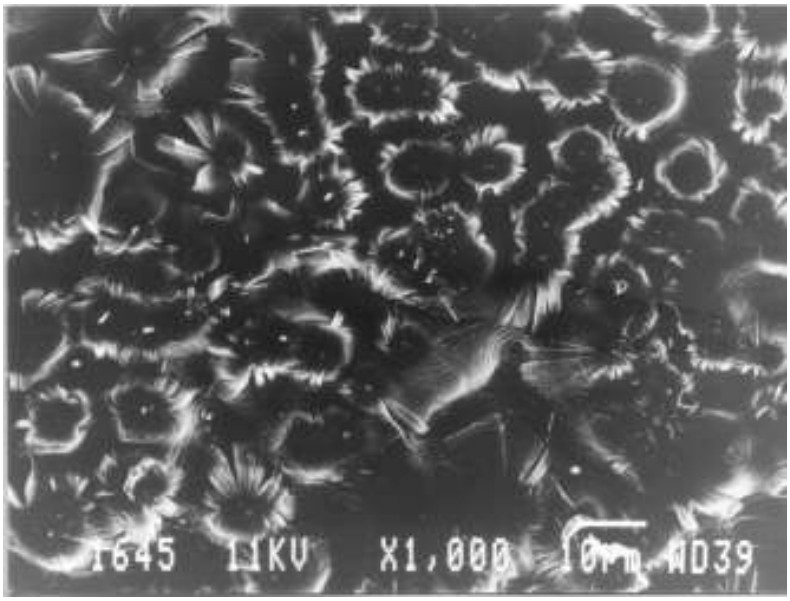


Figura 5.1.3. Micrografía SEM del LDPE sólido después de haber sido tratado químicamente.

- El diámetro medio de las esferulitas es aproximadamente de 10 µm.

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

La figura 5.1.4 recoge un difractograma de rayos X, obtenido en el polietileno de baja densidad (LDPE). La figura de difracción es típica de este compuesto, cuyos picos están asociados a una estructura cristalina ortorrómbica correspondiente a los planos: (110) para un ángulo de Bragg 2Θ = 21.6º; (200) para un ángulo 2Θ = 23.9º; (210) para un ángulo de 2Θ = 30.08º y (020) para un ángulo de 2Θ = 35.3º[28].

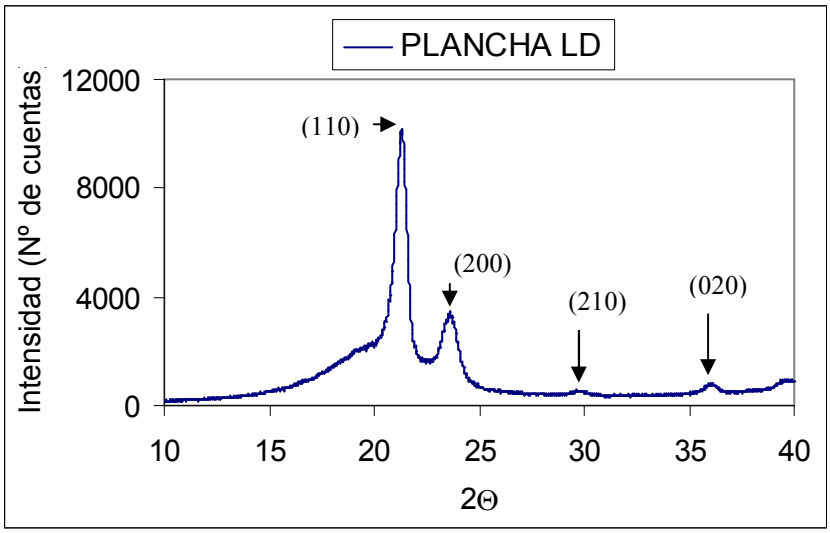


Figura 5.1.4. Difractograma de rayos X para el polietileno de baja densidad (LDPE).

La tabla 5.1.4 indica los valores del ángulo de Bragg 2θ así como la intensidad de los correspondientes picos; la muestra de LDPE fue cortada en forma de paralelepípedo como se explicó en el apartado 4.2.2.2. Las muestras llamadas LDPXY y LDPXZ corresponden a la misma plancha pero la experiencia es diseñada de forma que el haz de rayos X incide normal a las denominadas cara XY y superficie XZ de la muestra (figura 4.2, muestra 1).

Índices	**LDPXY**			**LDPXZ**			**% de anisotropía**
	Intensidad	Posición (2Θ)	R	Intensidad	Posición (2Θ)	R	
(110)	10253.3	21.33	0.34	9473	21.33	0.27	20.6
(200)	3447.2	23.61		2557	23.61		
(210)	553	29.75		503	29.75		
(020)	793	36.01		868	36.01		

Tabla 5.1.4. Valores en intensidad y ángulo de Bragg 2Θ de los picos determinados. R es la razón de intensidades de los picos (200)/(110).

5.1.5.1. Orientación del polímero base (LDPE).

Del estudio de la tabla 5.1.4 se puede concluir que cuando la radiación incide desde distintas direcciones aparecen pequeñas diferencias en la intensidad de los picos de difracción. Así por ejemplo, al comparar las intensidades de los picos de rayos X registrados en las caras XY e XZ se puede establecer que la intensidad del pico asociado al conjunto de planos (110) disminuye cuando se irradia el material sobre la superficie XZ en lugar de la cara XY. Lo mismo ocurre con la intensidad debida al conjunto de planos (200), aunque la disminución no es en la misma proporción. Este tipo de resultado es característico de un material con una estructura cristalina orientada y que por lo tanto es anisótropo[29-32]. Este resultado sugiere una orientación del material, del cual el alineamiento de las cadenas moleculares en la dirección de extrusión sería la responsable de esta orientación preferencial.

Si el material fuera isótropo el cociente I(110)/I(200) sería el mismo desde cualquiera de las direcciones de incidencia. Es por ello que este cociente puede representar una forma cualitativa de estimar el grado de orientación, a través de la diferencia porcentual entre los valores de dichos cocientes cuando éstos se obtienen para incidencia de los rayos X desde diferentes direcciones. El valor de dicha diferencia para la muestra LDPE es aproximadamente del 20.6% (ver última columna de tabla 5.1.4).

De lo expuesto se puede avanzar que:

- Las planchas sólidas estudiadas presentan un alto grado de anisotropía que puede ser consecuencia del proceso de extrusión, en el cual las cadenas moleculares se orientan preferencialmente en la dirección de flujo del material.

5.1.6. ESTUDIOS POR RAMAN DE LOS ESPESORES DE LAS LAMELAS CRISTALINAS.

La caracterización de los modos de vibración de las cadenas –C-C- en un polímero, es de particular importancia ya que dichos modos son sensibles a cambios microestructurales, sobre todo en la zona de vibraciones externas asociadas a frecuencias intermoleculares. Un cuidadoso examen de la radiación Raman dispersada en frecuencias cercanas a la de excitación, revela líneas originadas a partir de vibraciones –C-C- características asociadas a los denominados modos acústicos longitudinales (LAM).

Hay evidencias claras de que estas vibraciones son sensibles al espesor de las lamelas cristalinas constituyentes de la estructura cristalina de los polímeros[33]. Usando un modelo simplificado, en el cual estas vibraciones son equivalentes a las originadas en un muelle elástico, es posible estimar la longitud L de la cadena recurriendo a la ecuación:

$$L = \frac{mE}{2\nu\rho} \qquad (5.1.1)$$

en la cual ν es la frecuencia de la vibración, m es el orden de la vibración, E es el módulo de Young del polímero y ρ es su densidad[33].

Otro modelo, expuesto en 1949 por Mizushima y Shimanouchi[34], también asigna las bandas en el espectro Raman para frecuencias próximas a la Rayleigh a vibraciones del esqueleto de las cadenas moleculares. Para su explicación, estos autores asimilaron la cadena extendida de grupos CH_2 a una varilla (o cuerda) unidimensional continua elástica, y el movimiento longitudinal de esta varilla, al del esqueleto de las cadenas moleculares. Mediante este modelo, encontraron la siguiente relación entre la frecuencia ν y la longitud L:

$$L = \frac{m}{2c\nu}\left(\frac{E_c}{\rho}\right)^{1/2} \qquad (5.1.2).$$

donde nuevamente m es el orden del modo, ν es la frecuencia en cm^{-1} del modo acústico longitudinal, ρ es la densidad del cristal, c es la velocidad de la luz y E_c es el módulo elástico en la dirección de la cadena –C – C- .

Muchos autores han utilizado la ecuación 5.1.2 para determinar el espesor de las lamelas cristalinas de diferentes polímeros sólidos, incluidos el polietileno lineal y el ramificado[30-36].

En Investigaciones Raman previas se han detectado para el polietileno lineal cristalizado desde el estado fundido, una distribución bimodal del espesor de las lamelas para picos situados en frecuencias menores de 20 cm^{-1} ($\approx$ 15 cm^{-1} y 8 cm^{-1})[37]. Estos dos tipos de lamelas han sido también detectados por observación directa en un microscopio electrónico[37] y mediante mediciones de calorimetría diferencial de barrido (DSC)[9]. Popli et al, sin embargo, solo han detectado un pico en el espectro Raman del polietileno ramificado, ubicado en aproximadamente 36 cm^{-1}. En los experimentos realizados por estos autores la frecuencia mínima de trabajo fue de 15 cm^{-1}[8].

La figura 5.1.5 ilustra un espectro Raman típico realizado en las planchas sólidas de LDPE. Como puede apreciarse se ha detectado la existencia de más de un LAM. Concretamente en esta plancha se registraron tres picos LAM en el rango entre 20 cm^{-1} y 38 cm^{-1}. En primer lugar se comprobó que dichos picos no se correspondían a diferentes modos de vibración (vibraciones propias o asociaciones) por lo que se concluyó que estos picos estarían asociados a tres conjuntos de lamelas de diferentes espesor.

Existen varias posibilidades para explicar este hecho. En primer lugar, es posible

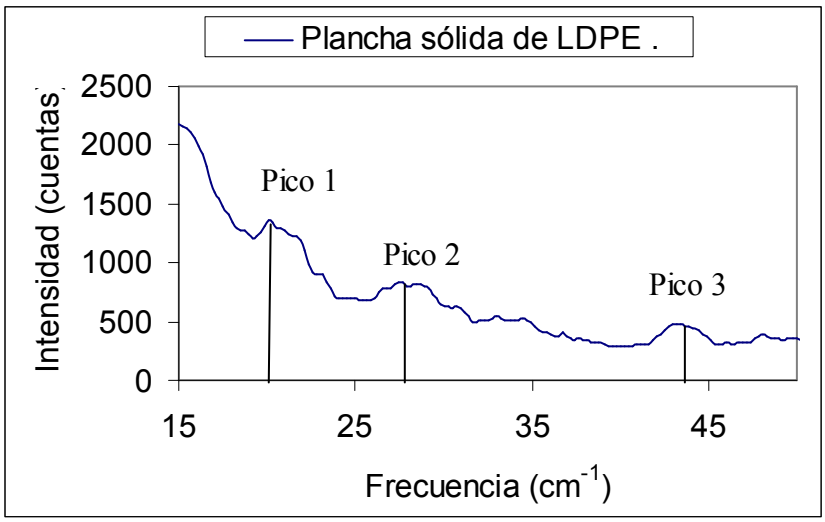


Figura 5.1.5. Espectro Raman típico obtenido en las planchas sólidas de LDPE.

justificar las líneas del espectro si se tiene en cuenta que dos de ellas pueden estar asociadas a las diferentes distribuciones de tamaños de lamelas mayoritarias en el material que existen después del enfriado desde la extrusión. La existencia de estas dos distribuciones, es consecuencia del gradiente térmico que se genera en el distinto enfriamiento de la plancha (debido a la baja conductividad térmica de las poliolefinas). Así en la superficie, que se enfría más rápidamente que el volumen, predominarían las lamelas más delgadas mientras que las de mayor dimensión aparecen en el centro de la plancha (que se enfría más lentamente). Esta doble distribución ha sido descrita anteriormente por Alberola en 1990[9].

El otro pico observado, puede estar asociado a una tercera distribución de lamelas producto del fenómeno de envejecimiento térmico, que se sabe ocurre en los polietilenos y que se comprobó en los experimentos de DSC (apartado 5.1.3).

Finalmente, en la tabla 5.1.5 se han recogido los valores de tamaño de cristales lamelares asociados con cada uno de los picos registrados en las medidas Raman, para la plancha sólida de LDPE.

Espuma	L(○) 1er Pico	L(○) 2do Pico	L(○) 3er Pico
PLANCHA LDPE	141.5	103.4	65.7

Tabla 5.1.5. Tamaño medio de lamelas asociado con cada uno de los picos registrados en Raman, para la plancha sólida basadas en LDPE.

El estudio del espesor lamelar realizado mediante experiencias vibracionales Raman permite concluir que:

- La plancha sólida basada en LDPE muestra tres picos LAM en el rango de 20 cm^{-1} a 38 cm^{-1} asociados a tres conjuntos de lamelas diferentes. Dos de los picos pueden estar asociado a conjuntos de lamelas de tamaños extremos ubicadas sobre la superficie y en el centro de las planchas respectivamente y un tercer pico podría estar asociado a una distribución de lamelas distintas producto del fenómeno de envejecimiento térmico.

5.1.7. CONCLUSIONES.

- Las planchas LD y MP tienen aproximadamente el mismo índice de cristalinidad y temperatura de fusión.
- En las planchas basadas en LD, MP, EV y VA ocurre un proceso de envejecimiento térmico, más pronunciado que en las planchas basadas en HD y HL.
- La evolución del índice de cristalización χ_c de las planchas estudiadas permite establecer que: $\chi_c(HD) > \chi_c(HL) > \chi_c(LD) \approx \chi_c(MP) > \chi_c(VA) > \chi_c(EV)$.
  Igual relación se establece para la temperatura de fusión T_m de estos materiales.
- De la evaluación de T_m y χ_c en las planchas LD derivadas de las respectivas espumas, se puede concluir que las espumas LD15 y LD33 están elaboradas a partir de un grado de LDPE ligeramente distinto del utilizado en la manufacturación de las demás espumas basadas en este mismo material.
- Los agregados cristalinos en las planchas sólidas tienen geometría esférica (esferulitas) con un diámetro aproximado de 10 μm en las planchas LD.

- Las planchas sólidas estudiadas presentan un alto grado de anisotropía que puede ser consecuencia del proceso de extrusión, en el cual las cadenas moleculares se orientan preferencialmente en la dirección de flujo del material.
- La plancha sólida basada en LDPE muestra tres picos LAM en el rango de 20 cm^{-1} a 38 cm^{-1} asociados a tres conjuntos de lamelas diferentes. Dos de los picos pueden estar asociado a conjuntos de lamelas de tamaños extremos ubicadas sobre la superficie y en el centro de las planchas respectivamente y un tercer pico podría estar asociado a una distribución de lamelas distintas producto del fenómeno de envejecimiento térmico.

5.1.8. REFERENCIAS.

1. *Hilyard, N. C.; Cunningham, A.; in "Low Density Cellular Plastics", Physical Basis of Behaviour, ed. Chapman & Hall, (1994).*
2. *Young R. J.; Lovell, P.A.; "Introduction to Polymers" ed. Chapman & Hall, (1991)*
3. *Gibson, L. J.; Ahsby, M. F.; "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, (1988).*
4. *Rubin, I. I.; "Materiales Plásticos, Propiedades y Aplicaciones", ed. Limusa, pag 71, (1999).*
5. *Pheulpin, L.; "Investigation on the Memory Effect of Polyethylenes", Mettler Toledo Inform, USER COM, December 1997.*
6. *Struik, L.C.E.; Polymer*, **28**, 1521, 1987.
7. *Rodríguez, M. A.; Tesis.; Universidad de Valladolid. (1999), pag 134.*
8. *Popli, R.; Glotin, M.; Mandelkern, L.; J. of Polym. Sci.: Polymers Physics Edition, **22**, 407 (1984).*
9. *Alberola, N.; J. of Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics, **28**, 569, (1990).*
10. *Alberola, N.; Eur. Polymer. J., **28**, 935, (1992).*
11. *Alberola, N.; Eur. Polymer. J., **28**, 949, (1992).*
12. *Pereña, J. M.; Benavente, R.; Fatou, J. M. G:, J. of Appl. Polym. Sci., **27**, 687, (1982).*
13. *Bassett, D. C.; Polymer Journal, **31**(9), 759, (1999)*
14. *Ivanov, D. A.; Nysten, B.; Jonas, A. M.; Polymer **40**, 5899, (1999)*
15. *Al-Raheil, I. A.; Al-Share, M., J. of Appl. Polym. Sci. **72**, 1125, (1999)*
16. *Sasaki, T.; Yamamoto, Y.; Takahashi, T.; Polymer Journal, **30** (11),868, (1998)*
17. *Bassett, D. C.; CRC Crit. Rev. Solid State Phys and Matter Sci, **12**, 1297, (1984)*
18. *Keith, H. D.; Padden, F. J.; J Polym. Sci. Phys Ed **25**, 229 (1987).*
19. *Keith, H. D.; Padden, F. J.; J Polym. Sci. Phys Ed **25**, 2265 (1987).*
20. *Zok, F.; Shinozaki, M. D.; J. Matter Sci. Lett.,**13**, 940, (1994).*
21. *Hobbs, J. K.; McMaster, T. J.; Miles, M. J.; Barham. P. J., J. Polym., **37**, 3241, (1996).*
22. *Ceres, B. V.; Schultz, J. M.; J. Appl. Polym. Sci., **29**, 4183, (1984).*

23. *Hoiser, I. L.; Vaughan, A. S.; Swingler, S. G.; J. Matter Sci.* ***32****, 4523, (1997).*
24. *Olley, R. H.; Bassett, D. C.; J. Macromol. Sci. Phys.* ***B33****, 209, (1994).*
25. *Bassett, D. C.; Vaugham A. S.; Polymer,* ***26****, 717, (1985).*
26. *Chang Hyung Lee; Hyeong Ki Choi; Polymer Composites,* ***19****(6), 704, Decembre (1998).*
27. *Shahin, M. M.; Olley R. H., Blissett, M.; J. J. of Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics,* ***37****, 2279, (1999).*
28. *Ryan, A. J.; Brass, W.; Mant, G. R.; Derbyshire G. E., Polymer,* ***35****, 4537, 1994.*
29. *Fujiyama, M.; Wakino, T.; J. Appl. Polym. Sci.,* ***35****, 29, 1988.*
30. *Chen Z.; Finet C.; Liddell K.; Thompson D. P.; White J. R.; J. Appl. Polym. Sci.,* ***46****, 1429, 1992.*
31. *Fujiyama, M.; Wakino, T.; J. Appl. Polym. Sci.,* ***42****, 9, 1991.*
32. *Fujiyama, M.; Wakino, T.; J. Appl. Polym. Sci.,* ***43****, 97, 1991.*
33. *Campbell, D.; White, J. R.; in "Polymer Characterizaton, Physical Techniques", cap 5, ed. Chapman & Hall (1991).*
34. *Mizushima, S.; Shimanouchi,T.; J. Amer. Chem. Soc.* ***71****, 1320, (1949).*
35. *Snyder, R. G.; Scherrer, J. R.; J. of Polym. Sci.: Polymer Physics Edition.* ***18****, 421, (1980).*
36. *Strobl G. R.; Eckel R.; prog. Colloid. Polym. Sci.* ***62****, 9 (1977).*
37. *Duglosz, J.; Fraser, G. V.; Grubb, D.; Keller, A.; Odell, J. A.; Goccin, P. L.; Polymer,* ***17****, 471, (1971).*

CAPÍTULO 5.

CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA.

5.2. ESTRUCTURA CELULAR.

5.2.1. INTRODUCIÓN.

El primer nivel de estudio en la caracterización microscópica de las espumas poliméricas objeto de esta investigación, es la caracterización de su estructura celular.

Existe un marcado interés dentro de la comunidad científica que estudia este tema, en investigar la relación entre las propiedades de la espuma en bloque y la morfología celular de la misma. En términos generales hay una confusión respecto a la interpretación de los datos obtenidos a partir de tales investigaciones[1]. Los datos resultantes son frecuentemente cuestionados debido a dos dificultades experimentales:

La primera es debida a los diferentes modelos geométricos y matemáticos empleados para describir la "celda o poro".

La segunda dificultad surge en la necesidad de considerar la posible distribución no Gausiana de tamaños, situaciones no apreciadas generalmente y que en algunos tipos de espumas es importante.

Entender ambas dificultades y considerarlas en los cálculos era imprescindible a la hora de establecer relaciones entre la morfología celular y las propiedades de las espumas. Un lógico camino para desarrollar esta perspectiva empieza con examinar en primer lugar el concepto de celda o poro; en segundo lugar analizar críticamente la manera correcta de medir la geometría de los poros y por último, correlacionar las mediciones celulares y las propiedades de las espumas.

La primera de las anteriores alternativas fue esbozada en el apartado 2.3, la segunda se tratará en este apartado y finalmente la influencia de las características microscópicas celulares sobre las propiedades macroscópicas del material, se detallarán en los capítulos 6 y 7.

5.2.2. TIPO DE CELDA.

Dos imágenes representativas de la estructura celular de las muestras en estudio se muestran en la figura 5.2.1. La primera apreciación en estas micrografías muestra que el 100% de las celdas presentan una estructura poliédrica cerrada.

Todos los materiales estudiados a lo largo de este trabajo presentaron este tipo de estructura celular. Además y a partir de un análisis de estas y otras muchas imágenes con un mayor aumento, se comprobó la no - existencia de restos de agente espumante en este

material, hecho característico en la producción de espumas poliolefínicas por otras técnicas.

Son estas fotografías el punto de partida en el análisis de las características celulares de cada espuma.

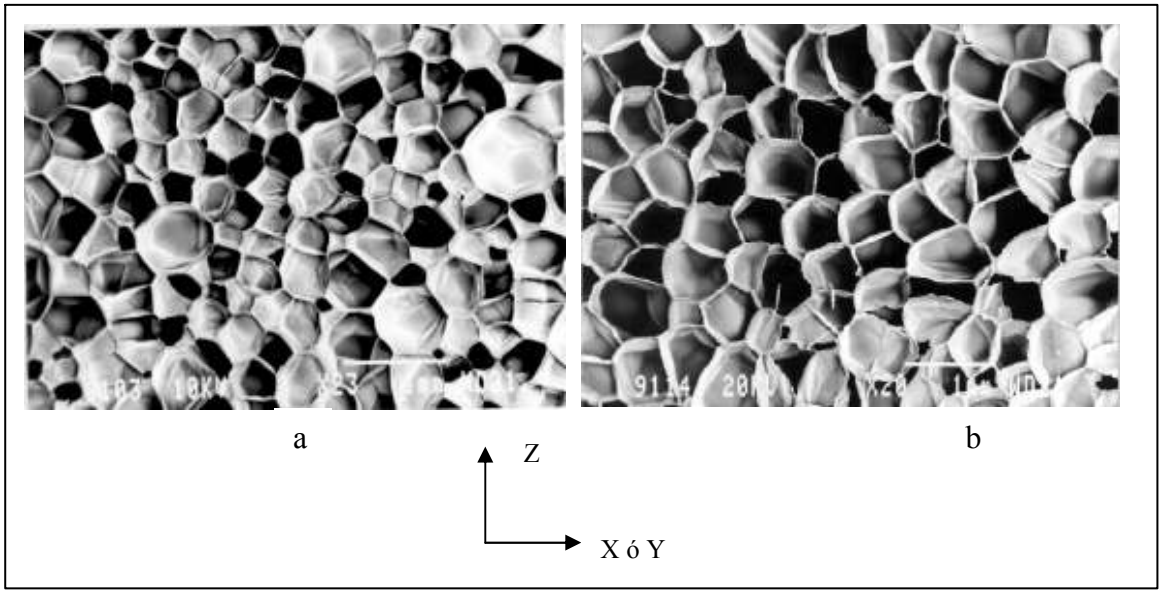


Figura 5.2.1. Fotografías de dos espumas. a) LD29, b) HL34

5.2.3. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE CELDA.

En la figura 5.2.2 se ha representado la distribución de tamaño de celda para las muestras LD18, LD24, LD33(1) y LD60. Estas muestras se caracterizan por estar conformadas por el mismo polímero base, aspecto que se verifica mediante DSC (apartado 5.3.3) y espectroscopía vibracional (apartado 5.3.4).

Una observación de las gráficas permite concluir que estas espumas presentan distribuciones de tamaño de celda centrados en distintos valores. Las dimensiones medias de tamaño medio de poro, las desviaciones estándar y los coeficientes de asimetría, determinados a partir de la correspondiente distribución, se han recogido en la tabla 5.2.1. Se puede notar que en estas espumas las desviaciones estándar normalizadas de las estas muestras son aproximadamente las mismas y que las distribuciones son aproximadamente simétricas (CA $\rightarrow$ 0).

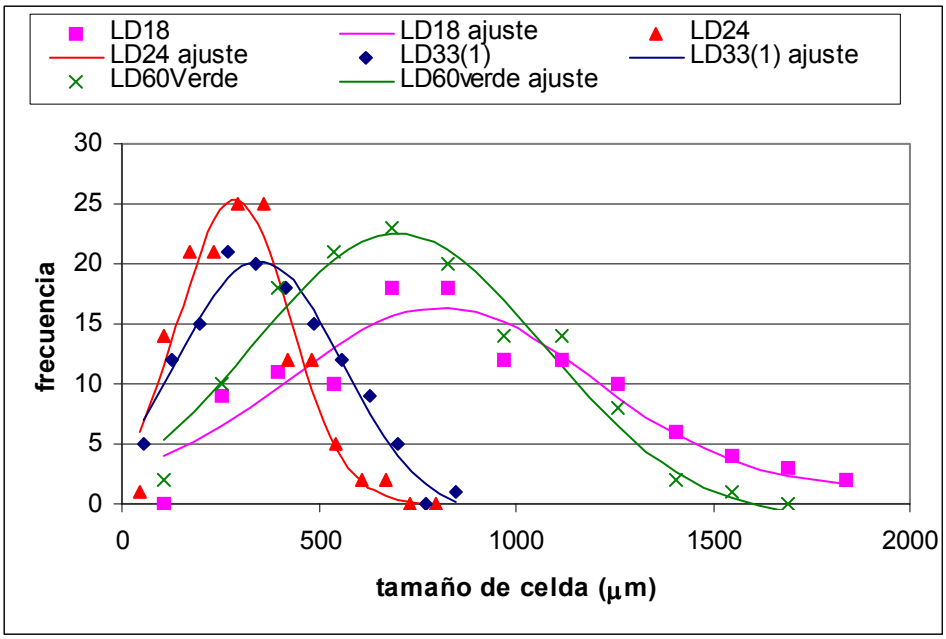


Figura 5.2.2. Distribución de tamaño de celda para algunas espumas basadas en LDPE.

Espuma	Tamaño medio de celda (µm)	DSN	CA.
LD18	871.8	0.45	0.0022
LD24	304.0	0.44	0.0031
LD33(1)	366.4	0.47	0.0019
LD60Verde	730.6	0.42	0.0018
MP24	158.2	0.45	0.0022
EV50Negra	220.4	0.52	0.0037
VA35	378.0	0.49	0.0027
HL34	646.6	0.51	0.0027

Tabla 5.2.1. DNS = Desviación Estándar Normalizada; CA= Coeficiente de Asimetría.

La figura 5.2.3 clasifica las distribuciones de tamaño de celda para muestras con aproximadamente la misma densidad pero composición química distinta. La tabla 5.2.1 también recoge los valores característicos de estas distribuciones. De estos últimos datos se deducen ligeras diferencias en la desviación estándar normalizada que no puede ser atribuida a su distinta composición, pues la precisión del método está en un 6 %, valor comparable a la diferencia existente entre estas cantidades.

Para las otras espumas en estudio se hizo un análisis similar, resultando siempre que:

- Todas las muestras tienen aproximadamente la misma desviación estándar normalizada (≈ 0.45).

- Todas las distribuciones analizadas resultaron prácticamente simétricas (tabla 5.2.1).

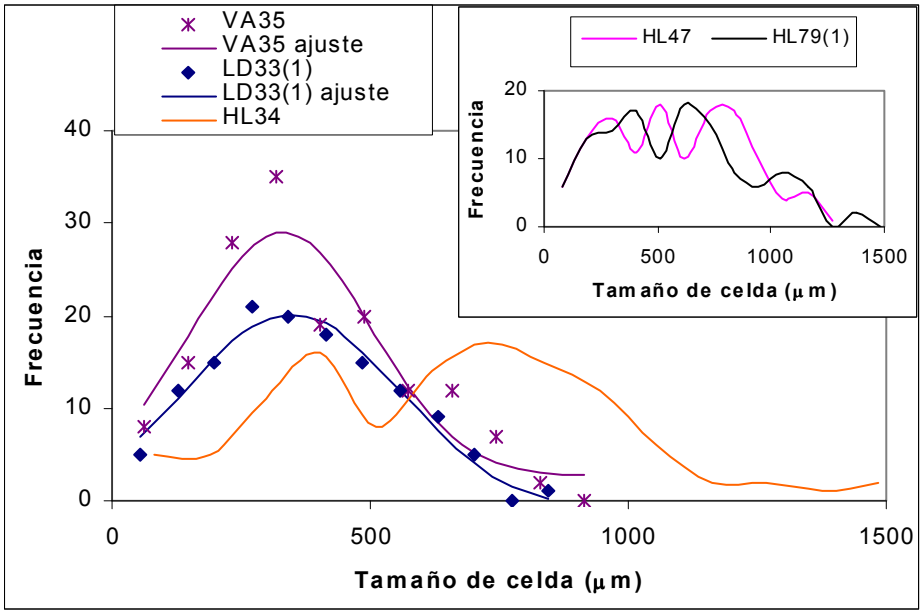


Figura 5.2.3. Distribuciones de tamaño de celda para muestras con aproximadamente la misma densidad pero composición química distinta.

Un resultado interesante surge de la observación de la figura 5.2.3. La muestra HL presenta una distribución bimodal en el tamaño de celda. Este tipo de comportamiento solo fue observado en las espumas basadas en este material (recuadro de la figura 5.2.3). Sabemos que este tipo de compuesto es una mezcla basada en 50% LDPE y 50% HDPE, con lo que una posible explicación para este comportamiento es que cada tipo de polímero este presentando una distribución de tamaño de poro como si ambos fuesen independientes en la mezcla. Esto será importante a la hora de evaluar la geometría media de los poros en este tipo de espuma.

En el análisis de la distribución, se puede concluir que:

- La distribución de tamaño de poros depende del tipo de polímero presente en la matriz.
- Las muestras HL presentan una distribución en tamaño de celdas bimodal lo que podría deberse a la existencia en su matriz de los polímeros LDPE y HDPE. Estos polímeros podrían estar contribuyendo como fases independientes dando distribuciones de tamaño de poro diferentes que en alguna zona se estarían solapando.
- Las muestras de la misma composición química tienen aproximadamente la misma desviación estándar normalizada.

- Todas las distribuciones analizadas son aproximadamente simétricas.

5.2.4. ANISOTROPIA CELULAR.

Esta característica se evalúo como se explico en el apartado 4.2.1.2. La tabla 5.2.2 muestra los coeficientes de anisotropía para todas las muestras en estudio.

- Todas las espumas resultaron ser isótropas, dentro del margen experimental.

Espumas	ρ_f (kg/m^3)	AN	ϕ(μm)	ξ(μm)	f_s
LD15	16.7	1.00	313	1.4	0.223
LD18	22.5	1.01	880	5.8	0.209
LD24	24.6	1.01	312	1.9	0.160
LD29	30.7	1.02	528	4.2	0.243
LD33	32.0	1.00	424	3.6	0.280
LD33(1)	32.5	0.99	397	2.5	0.364
LD50CNNegra	52.3	1.00	910	10.8	0.224
LD60Verde	58.5	1.02	773	10.3	0.243
LD70Negra	69.5	1.04	528	6.0	0.352
HL34	42.6	0.95	674	8.8	0.236
HL47	44.2	1.12	765	9.8	0.393
HL79Negra	71.3	1.13	771	16.3	0.262
HL79	74.0	1.2	893	17.7	0.425
HL79(2)	81.0	1.15	1006	20.9	0.459
HL79(3)	83.0	1.1	1076	27.9	0.462
HD30	23.5	1.04	470	4.5	0.232
MP24	24.0	1.01	163	0.9	0.229
MP45	42.0	1.02	460	2.6	0.368
VA25	24.0	1.10	786	6.1	0.109
VA35	34.2	1.08	470	6.1	0.138
VA65	61.6	1.12	616	9.4	0.229
EV50Naranja	45.3	1.10	406	4.3	0.416
EV50Negra	46.5	1.11	256	3.0	0.154

Tabla 5.2.2. Características estructurales principales de las muestras en estudio. AN es el coeficiente de anisotropía.

El carácter isótropo de la estructura celular de las muestras bajo estudio, es una consecuencia del proceso de espumado, que se caracteriza por la no - existencia de fuerzas mecánicas netas al interior de la espuma en expansión. Como resultado de esto, las burbujas tienden a expandirse por igual a lo largo de todas las direcciones, dando lugar a materiales isótropos. Esta isotropía, inherente al proceso de espumado utilizado en este

caso, diferencia estos materiales de otros producidos mediante técnicas de extrusión y/o compresión[2].

5.2.5. TAMAÑO MEDIO DE CELDA.

Esta característica se evalúo como se explicó previamente en el apartado 4.2.1.2. La tabla 5.2.2 detalla los tamaños medio de celda para todas las muestras en estudio.

Los valores numéricos del tamaño medio de celda en función de la densidad de la espuma, para cada una de las composiciones químicas, se muestran en la figura 5.2.4. Resulta evidente que no hay una tendencia definida cuando se relaciona el tamaño medio de poro con la densidad de las espumas[3,4]. Esto se debe a las diferentes condiciones de procesado utilizado para producir diferentes espumas; como ya fue citado en el apartado 3.3.2, para una densidad dada el proceso de manufacturado permite el control del tamaño medio de celda.

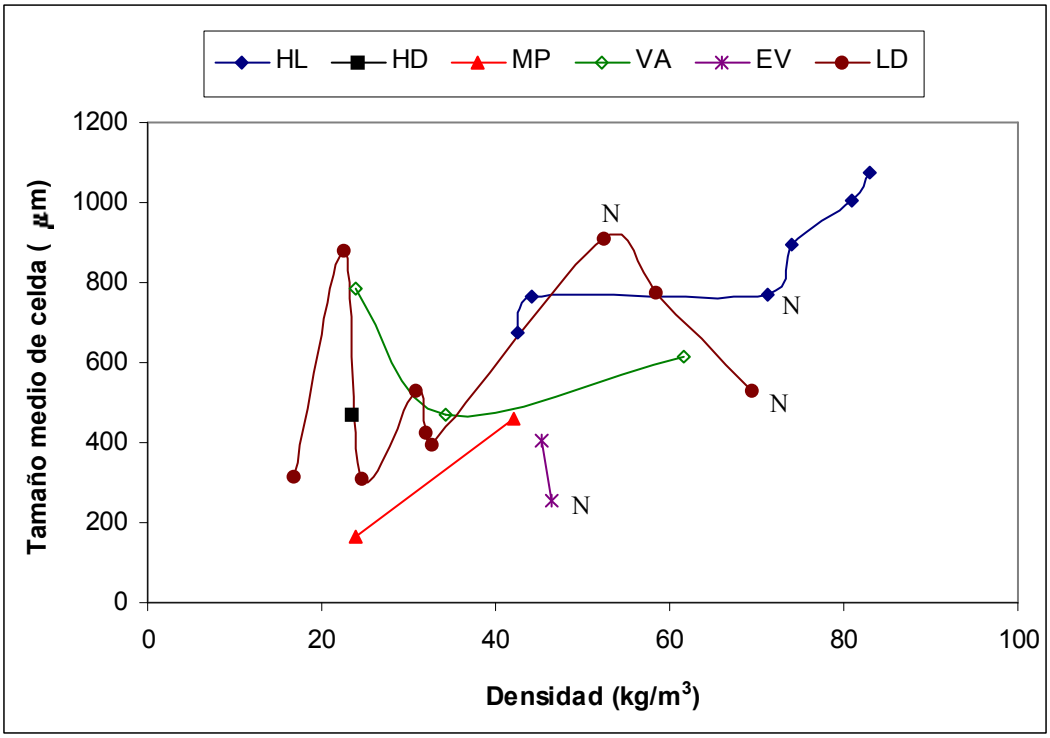


Figura 5.2.4 Tamaño medio de celda en función de la densidad para todas las espumas en estudio. N = espuma negra.

Sin embargo, si se consideran las espumas LD15, LD24, LD33, LD33(1) y LD60, que fueron producidas bajo las mismas condiciones, puede apreciarse una relación aproximadamente lineal entre el tamaño medio de poro y la densidad (Figura 5.2.5).

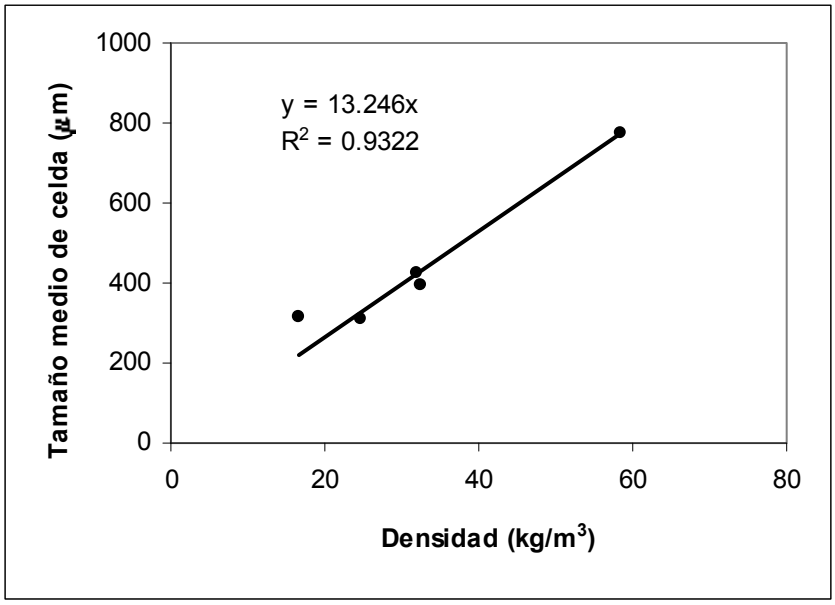


Figura 5.2.5. Tamaño de celda en función de la densidad, para espumas LD fabricadas bajo las mismas condiciones.(LD15, LD24, LD33, LD33(1) Y LD60)

5.2.6. ESPESOR MEDIO DE LAS PAREDES DE LAS CELDAS.

En el apartado 4.2.1.3 se esbozó la forma de obtener este parámetro. En la tabla 5.2.2, se recogen los valores del espesor medio de pared para todas las muestras en estudio.

Los valores numéricos del espesor medio de pared en función de la densidad de la espuma y para cada una de las composiciones químicas, se ilustra en la figura 5.2.6. Aquí también puede decirse que, para las muestras bajo estudio, no hay una clara correlación entre el espesor medio de pared y la densidad, resultado que se explica en los mismos términos que los ya mencionados para el tamaño medio de celda[3,4].

Ahora bien, de las figuras 5.2.4 y 5.2.6 muestra que tanto el tamaño medio de poro como el espesor de pared celular presentan una dependencia similar con la densidad. Este hecho sugiere que existe una relación lineal entre estas dos características de la estructura celular. Volveremos sobre este particular más adelante.

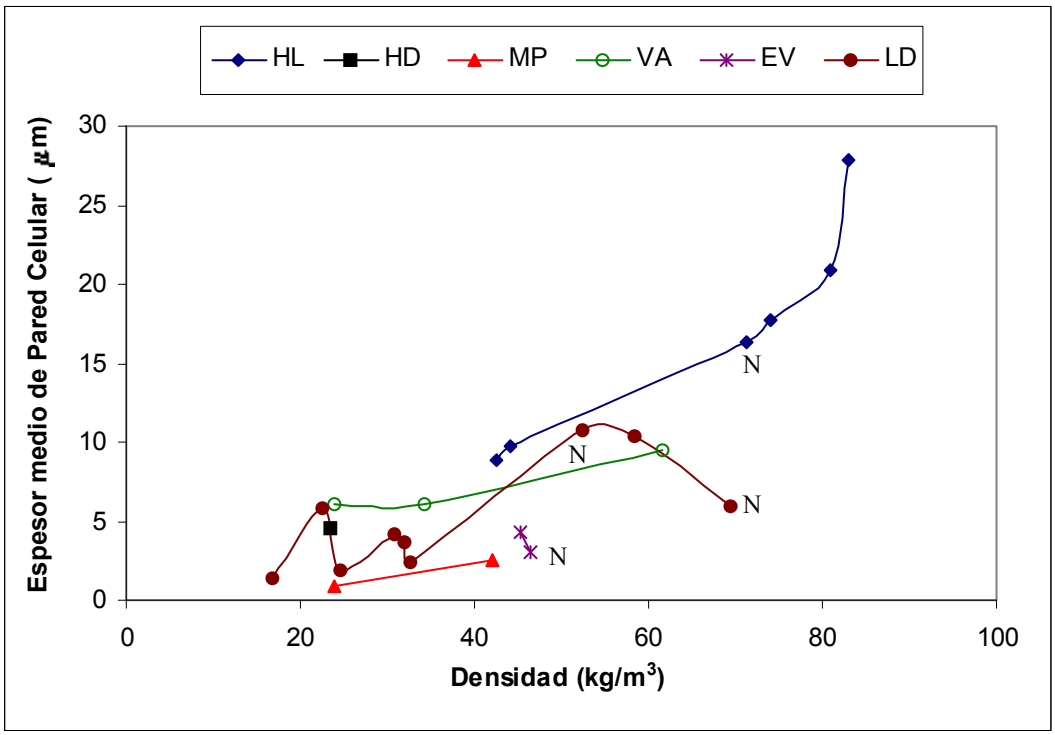


Figura 5.2.6. Espesor medio de pared en función de la densidad para todas las espumas en estudio. N = espumas negras.

5.2.7. FRACCIÓN DE MASA EN LAS ARISTAS.

La determinación de esta cantidad se hizo utilizando el modelo propuesto por Kuhn (apartados 2.3.1 y 4.2.1.4). En la tabla 5.2.2 se relacionan los valores de la fracción de masa en las aristas para cada una de las muestras estudiadas. Estos valores, en torno a 0.2, no pueden considerarse despreciables lo que sugiere una ausencia de uniformidad en el espesor de paredes celulares, hecho que ya se mostró en la figura 5.2.6.

Otro resultado importante no representado es que los valores de fracción de masa en las aristas no registran una tendencia con la densidad ni con la composición química de las muestras.

5.2.8. GEOMETRÍA APROXIMADA DE LAS CELDAS.

En el capítulo 2 (apartado 2.3.1), se demostró que en cada espuma y para una forma de poro dada es posible determinar el espesor de pared medio recurriendo a la ecuación:

$$(1-f_s)\frac{\rho_f}{\rho_s}\phi = C\xi \qquad (5.1)$$

en la cual ϕ es el tamaño medio de poro, ρ_f la densidad de la espuma, ρ_s la densidad de la matriz polimérica, f_s la fracción de masa en las aristas, ξ el espesor medio de pared celular y C es una constante vinculada a la geometría de los poros y que por ejemplo toma un valor de 3.46 para dodecaedros pentagonales (tabla 2.4).

Las similares correlaciones observadas para el tamaño medio de poro y espesor medio de pared celular con la densidad (figuras 5.2.4 y 5.2.6), se explican en términos de la ecuación 5.1.

La figura 5.2.7 es un ajuste de los datos experimentales a la ecuación tipo 5.1. En efecto, se ha efectuado el cálculo para las espumas LD, HD, MP, EV y VA, el ajuste es aceptable, siendo el valor de C igual a 3.53 ± 0.40. Este resultado sugiere que las espumas consideradas tienen poros con forma similares [4]. Además, si comparamos el valor de C obtenido con el teórico para distintas geometrías (tabla 2.4) puede afirmarse que, en promedio, la forma de celda para las espumas LD, HD, MP, EV y VA, es similar a dodecaedros pentagonales o tetracaidecaedros.

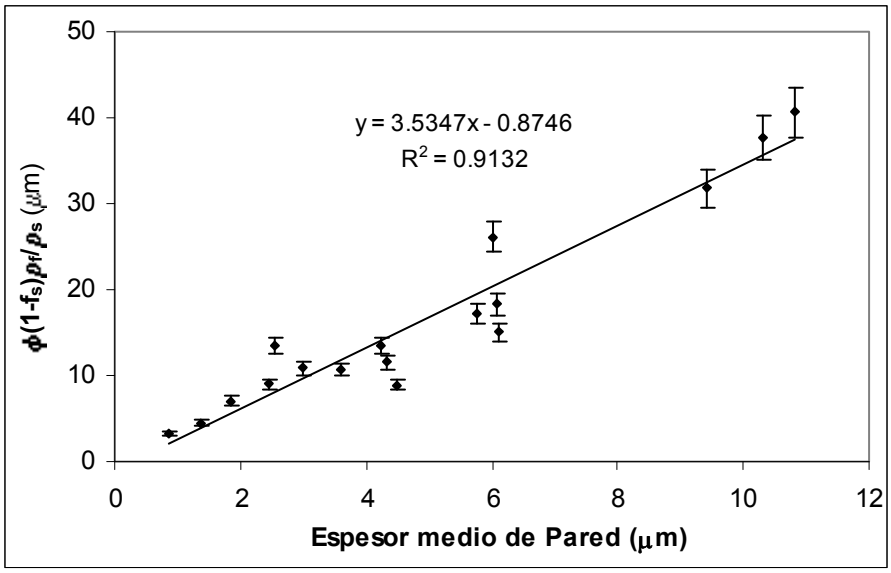
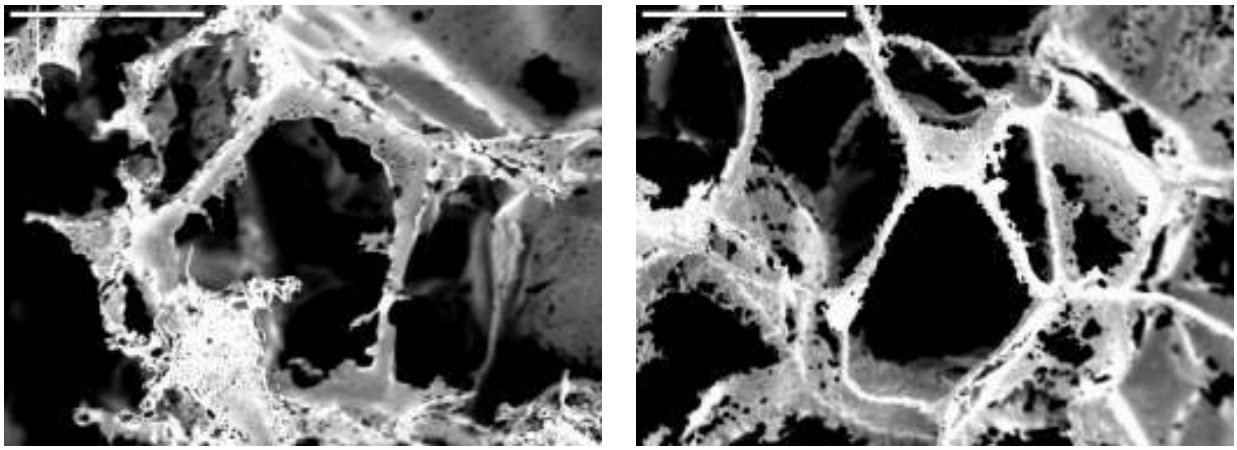


Figura 5.2.7. Ajuste de los datos experimentales a la ecuación 5.1.

Las micrografías SEM que aparecen en la figura 5.2.8, muestran dos celdas características de la estructura celular de los materiales bajo estudio. La geometría se asemeja a dodecaedros pentagonales. Las celdas corresponden a espumas HD30 y LD18[1].

[1] Fotografías obtenidas después de atacar químicamente, y por un largo tiempo, a las espumas (apartado 4.2.2.5). Esto permite eliminar las paredes de las celdas dejando el esqueleto de la estructura celular compuesta por aristas más gruesas. Este es un buen método para revelar la forma de las celdas en espumas.

Cuando se realiza el ajuste para las muestras HL se comprueba que el valor de la constante C obtenido es diferente (C=2.20) al calculado para las anteriores muestras. Esto puede implicar que, en promedio, estas espumas pueden tener una forma de celda diferente. Una explicación posible para este hecho puede basarse en que la existencia de dos fases no esté favoreciendo el crecimiento y formación regular de los poros. Las condiciones reológicas y de tensión superficial son distintas en esta mezcla. La aparición de una distribución bimodal, mostrada en la figura 5.2.3, da indicios de unas condiciones distintas, en estas muestras, respecto a las demás espumas estudiadas.



a b

Figura 5.2.8. Micrografías de celdas individuales de las espumas bajo estudio. a) Espuma HD30, b) Espuma LD18.

5.2.9. CONCLUSIONES.

Los resultados obtenidos en este apartado los podemos resumir en:

- Todas las espumas presentan una estructura de celda cerrada, con una distribución de tamaños de celda simétrica.
- Las espumas basadas en mezclas de LDPE y HDPE (denominadas HL) presentan una distribución bimodal de tamaños de celda.
- No hay una definida correlación entre el tamaño medio de poro y la densidad de las espumas.
- No hay una clara dependencia entre el espesor medio de pared y la densidad de las espumas.
- El tamaño medio de poro y el espesor de pared celular presentan una tendencia similar cuando sus valores se representan en función de la densidad.

- Los valores de fracción de masa en las aristas no registran correlación alguna con la densidad o con la composición química de las muestras.
- La forma de celda para las espumas LD, HD, MP, EV y VA, es equivalente y puede asimilarse a dodecaedros pentagonales o tetracaidecaedros
- Las espumas HL parecen tener formas de poro diferente a las demás espumas estudiadas.

5.2.10. REFERENCIAS.

1. *Rhodes, M. B.; in "Polymeric Foams" Science and Technology, ed. Kishan C. Khemani, (1997).*
2. *Rodríguez, M. A.; Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, pag 189, (1999).*
3. *Almanza, O.; Rodríguez, M. A.; De Saja, J. A.; Cellular Polymers,* ***18****(6), (1999).*
4. *Almanza , O.; Rodríguez, M. A.; De Saja, J. A.; J. of Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics;* ***38****, 993, (2000).*

CAPÍTULO 5.

CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA.

5.3. CARACTERÍSTICAS DE LA MATRIZ POLIMÉRICA.

5.3.1. INTRODUCCIÓN.

Un segundo nivel de estudio tendente a la determinación microscópica completa de las espumas objeto de estudio, es la caracterización de la matriz polimérica constituyente base de estos materiales celulares.

El objetivo de este apartado es describir el estudio realizado sobre las características fundamentales del polímero (composición química, grado de cristalinidad y morfología cristalina) cuando conforma las paredes y aristas de las celdas en cada espuma.

Los resultados obtenidos serán comparados con las correspondientes medidas en la plancha sólida (sin espumar), que se expusieron en el apartado 5.1. Se espera con esto, dilucidar las posibles diferencias estructurales existentes entre el polímero sólido y el mismo material dispuesto en la espuma.

La caracterización de la morfología cristalina en la matriz sólida de las espumas, es un tema del que no se tiene referencia. Los resultados esbozados en este capítulo son así pues inéditos en su totalidad.

5.3.2. ESPESOR Y DENSIDAD.

Las características básicas de las espumas estudiadas, están resumidas en la tabla 5.3.1. Como puede observarse, la mayor parte de ellas tienen un espesor entre 10 y 11 mm[1]. Estas espumas están libres de piel, es decir, se les ha eliminado la película exterior producida en la espumación, para dejar un material con la misma textura en todas sus caras.

La densidad máxima de las espumas estudiadas no supera los 85 kg/m^3, valor muy bajo comparado con la densidad del sólido base a partir del cual fueron obtenidas (910 – 950 kg/m^3).

Un aspecto adicional en algunas muestras es su formulación con negro de carbono. La tabla muestra el porcentaje de este material Θ_c utilizado por el fabricante de las espumas.

[1] En esta tabla no están registradas las características de las espumas ensayadas en impacto. Para estas últimas espumas se puede ver la tabla 7.2.2.

Nombre Comercial	ρ_f (kg/m^3)	L(cm)	Θ_c (%)	Nombre Comercial	ρ_f (kg/m^3)	L(cm)	Θ_c (%)
LD15	16.7	1.12		HL34	42.63	1.07	
LD18	22.5	0.96		HL47	44.23	1.04	0
LD24	24.6	1.02		HL79Negra	71.27	1.06	3
LD29	30.7	1.11	0	HL79(1)	74	0.78	
LD33	32.0	1.10		HL79(2)	81	0.99	
LD33(1)	32.5	1.08		HL79(3)	83	1.70	
LD50CNNegra	52.3	1.04	12	HD30	23.5	1.07	0
LD60Verde	58.5	1.02	0	VA25	24.0	1.04	
LD70Negra	69.5	1.10	4	VA35	34.2	1.07	
MP24	24.0	1.02	0	EV5Naranja	45.3	1.12	
MP45Azul	42.0	1.04		EV50Negra	46.5	0.98	3

Tabla 5.3.1. Características básicas de las espumas estudiadas. ρ_f es la densidad de las espumas, L es el espesor y Θ_c el contenido aproximado de negro de carbono presente en el material.

5.3.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

La tabla 5.3.2 recoge los valores del índice de cristalinidad (χ), temperaturas de fusión (T_m) y cristalización (T_c) de todas las espumas estudiadas.

De estos resultados es posible dilucidar que:

1. Los valores de χ y T_m son prácticamente iguales a los determinados en las respectivas planchas sólidas, a partir de las cuales fueron elaborados los materiales espumados (tabla 5.1.2).
2. El polímero sólido que compone las paredes y aristas celulares de una misma familia de espumas generalmente tiene la misma temperatura de fusión e índice de cristalinidad (en 3er ciclo). Esto indica que los materiales de una misma familia se fabrican a partir de un único grado del mismo polímero.

   Existen algunas excepciones a ésta regla, como por ejemplo las espumas LD15 y LD33 en la familia LD. Para el caso de éstas espumas, como ya se había citado en 5.1.3.2, los polímeros base utilizados en la fabricación de las mismas son diferentes al empleado para fabricar las demás espumas LD.
3. La distinta morfología de la matriz polimérica de las espumas, producidas a partir de los diferentes polímeros base, se detecta claramente en sus diferentes puntos de fusión y cristalinidad.

   a) Las espumas HDPE y HL son más cristalinas y tienen una mayor resistencia térmica que las espumas basadas en LDPE o en polietileno metalocénico (MP).

Esto se debe a la mayor linealidad, y por lo tanto mayor facilidad para cristalizar que tiene el polietileno lineal.

b) Las espumas basadas en el copolímero EVA son las de menor índice de cristalinidad e inferior punto de fusión. Ello es consecuencia de la presencia de la unidad acetato de vinilo, agrupación que reduce la regularidad de las cadenas de LDPE.

Nombre genérico	χ_{C1}	T_{m1}	χ_{Cc}	Tc	χ_{C2}	T_{m2}	$100*(\chi_{C1}-\chi_{C2})/\chi_{C1}$
LD15	40.6	105.9	35.2	87.5	38.3	108.8	5.5
LD18	41.8	108.5	37.9	90.1	39.3	111.5	5.9
LD24	43.8	108.6	39.5	92.4	38.8	109.6	11.4
LD29	42.9	108.5	37.8	91.1	40.0	110.3	6.6
LD33	43.9	105.8	39.3	88.1	40.2	108.1	8.5
LD33(1)	41. 6	108.6	38.5	90.1	40.4	110.5	2.8
LD50CNNegra	37.0	108.3	33.2	92.3	35.1	109.7	5.0
LD60Verde	42.1	109.0	39.0	91.1	39.2	111.1	7.0
LD70Negra	40.8	106.6	34.7	89.9	36.6	107.8	10.4
MP24	42.3	108.1	38.3	89.1	38.6	110.5	8.8
MP45Azul	43.3	108.6	38.5	88.7	40.8	112.0	5.9
HL34	57.5	127.5	52.9	110.8	54.9	128.1	4.5
HL47	57.2	127.8	53.3	111.5	54.7	127.4	4.5
HL79Negra	54.0	129.4	52.3	111.9	52.0	128.4	3.8
HL79(1)	58.5	128.1	47.3	109.3	53.5	130.0	8.6
HL79(2)	56.4	127.9	48.0	109.8	53.0	129.1	6.1
HL79(3)	55.0	128.5	51.6	110.3	54.2	129.0	1.4
HD30	66.2	130.8	60.8	109.3	62.6	132.5	5.4
VA25	32.2	92.9	27.6	73.7	28.3	95.9	12.1
VA35	32.5	92.6	28.5	72.7	30.4	95.1	6.5
VA65	32.5	94.5	27.3	73.4	27.5	97.4	15.2
EV50Naranja	24.2	78.5	20.7	57.9	22.2	82.6	8.3
EV50Negra	25.7	78.4	20.6	56.6	21.2	82.6	17.5

Tabla 5.3.2. Valores de cristalinidad, temperatura de fusión y de cristalización. Los subíndices 1 y 2 corresponden al primer y segundo calentamiento, mientras que el subíndice c está asociado con el programa de enfriamiento utilizado para cristalizar el material.

Otros detalles importantes se pueden apreciar al representar las curvas DSC de un mismo material en los procesos correspondientes al primer y segundo calentamiento. En la figura 5.3.1 se ilustra un típico ejemplo (espuma LD24). Al igual que en la plancha sólida, en el primer calentamiento aparece un pequeño hombro (alrededor de 40ºC para este material) que también está asociado al envejecimiento térmico de la muestra. Iguales resultados se observan para el resto de espumas LD, VA y EV estudiadas. Sin embargo, las espumas HD y HL tienen menos acusado este fenómeno y ello puede deberse a la

mayor facilidad de cristalización del HDPE consecuencia de la alta linealidad de sus cadenas moleculares.

Finalmente, algunas de las espumas bajo estudio (espumas negras) presentan un contenido de negro de carbono en su formulación inicial (entre 3 y 12 % en peso, tabla 5.3.1). Para calcular la cristalinidad de esos materiales y debido al diferente peso del polímero en esas espumas, es necesario introducir un factor de corrección. Éste no se ha realizado en los datos presentados en la tabla 5.3.2, ya que se desconocen con exactitud dichos porcentajes. Esto puede explicar el ligeramente menor valor de la cristalinidad en estas espumas negras.

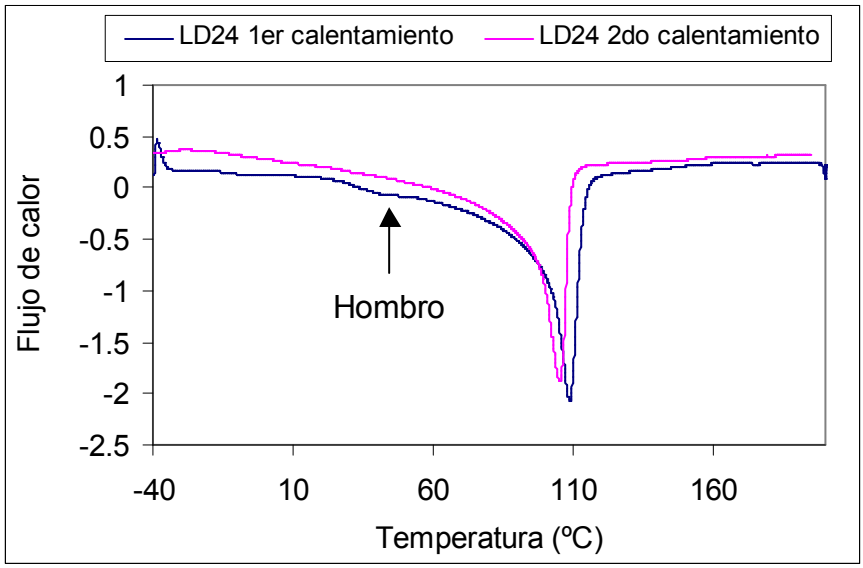


Figura 5.3.1. Curvas DSC correspondientes al primer y segundo calentamiento sobre la espuma LD24.

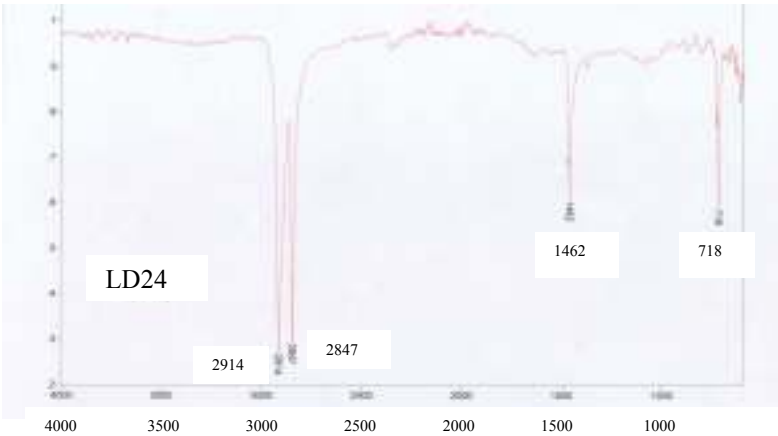
5.3.4. IDENTIFICACION DEL POLÍMERO BASE POR ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA (IR).

Una de las aplicaciones de la espectroscopía infrarroja IR es la identificación de polímeros. La comparación de la posición de los picos de absorción experimentales, con las regiones de absorción características de las moléculas (tabuladas), conduce a la identificación de enlaces y grupos funcionales. Evidentemente previamente el polímero base era conocido, pero no así la eventual adición de otros componentes.

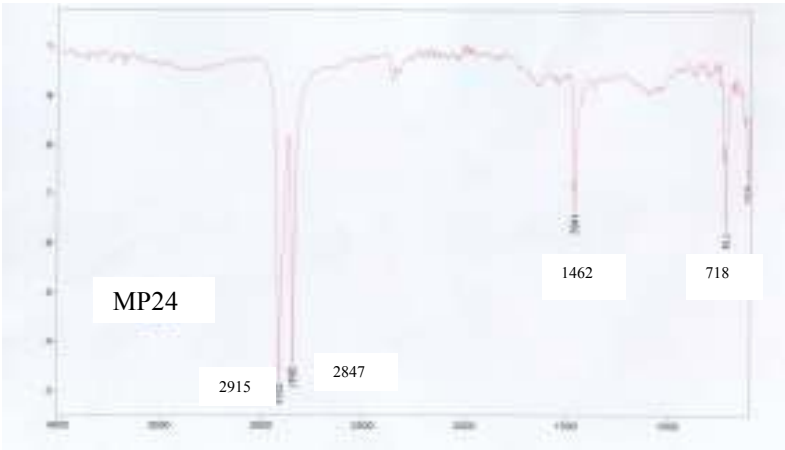
En la figura 5.3.2 se recogen los espectros IR de las espumas LD24 y MP24 en la región 4000 – 400 cm^{-1}. Se observa que ambos espectros son prácticamente análogos.

Esto debe ser así si se tiene en cuenta que, químicamente, los polímeros bases de estas espumas son iguales.

La comparación de los espectros de la figura 5.3.2 con los del polietileno puro[1], confirma que el polímero base de las espumas está constituido por este material. Además, en dichos espectros no se aprecian picos adicionales a los del polietileno lo que permite asegurar, dentro de los márgenes de ésta técnica, que las espumas carecen de agentes espumante residuales u otros aditivos propios de su formulación.



a



b

Figura 5.3.2. Espectros IR de las espumas a) LD24 y b) MP24.

De manera idéntica se experimentó con las espumas HD y HL comprobándose que los espectros para éstas espumas son idénticos a los registrados en la figura 5.3.2.

Por otro lado, para las espumas basadas en el copolímero etileno acetato de vinilo (EVA), la literatura reporta picos de absorción en IR, adicionales a los del polietileno; entre ellos los situados en 1600 cm^{-1} y 1250 cm^{-1}. Estas bandas están asociadas a las

vibraciones "stretching" del enlace doble carbono – oxigeno y "stretching" del enlace simple carbono – oxígeno, ambos característicos del EVA[2-3].

En la figura 5.3.3 se ha registrado el espectro de la espuma EV50Naranja; todos los picos IR de esta espuma coinciden con los publicados para este material puro[1], por tanto también se puede decir que estos materiales espumados carecen de restos de agentes espumante o aditivos, detectables mediante espectroscopía IR.

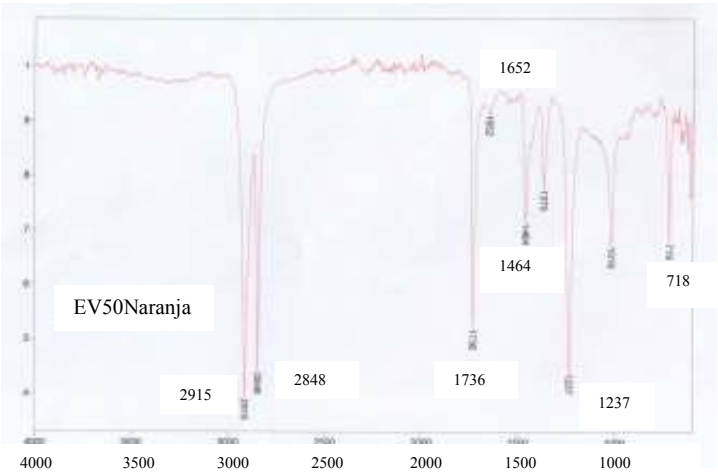


Figura 5.3.3. Espectro IR de la espuma EV50Naranja.

5.3.5. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

La estructura de las espumas de poliolefina se puede estudiar, al menos, a tres diferentes niveles (figura 5.3.4). Un primer nivel a partir de micrografías con bajo aumento, en las que se puede determinar la distribución de tamaños de celda y la anisotropía de la estructura celular (figura 5.3.4.a). En segundo lugar y con el fin de obtener una caracterización más detallada de la estructura, es decir determinar el espesor de pared y la fracción de masa existente en las aristas celulares, se utilizan micrografías SEM de estos elementos estructurales (figura 5.3.4.b). Finalmente, y con el objeto de analizar la matriz polimérica, es conveniente considerar un tercer nivel estructural: la observación de la morfología cristalina, vinculada a la forma y tamaño de los agregados cristalinos (figura 5.3.4.c).

Los dos primeros niveles citados ya fueron considerados en el apartado 5.2. El tercer nivel, asociado a la caracterización de la morfología de la matriz polimérica, es objeto de este apartado.

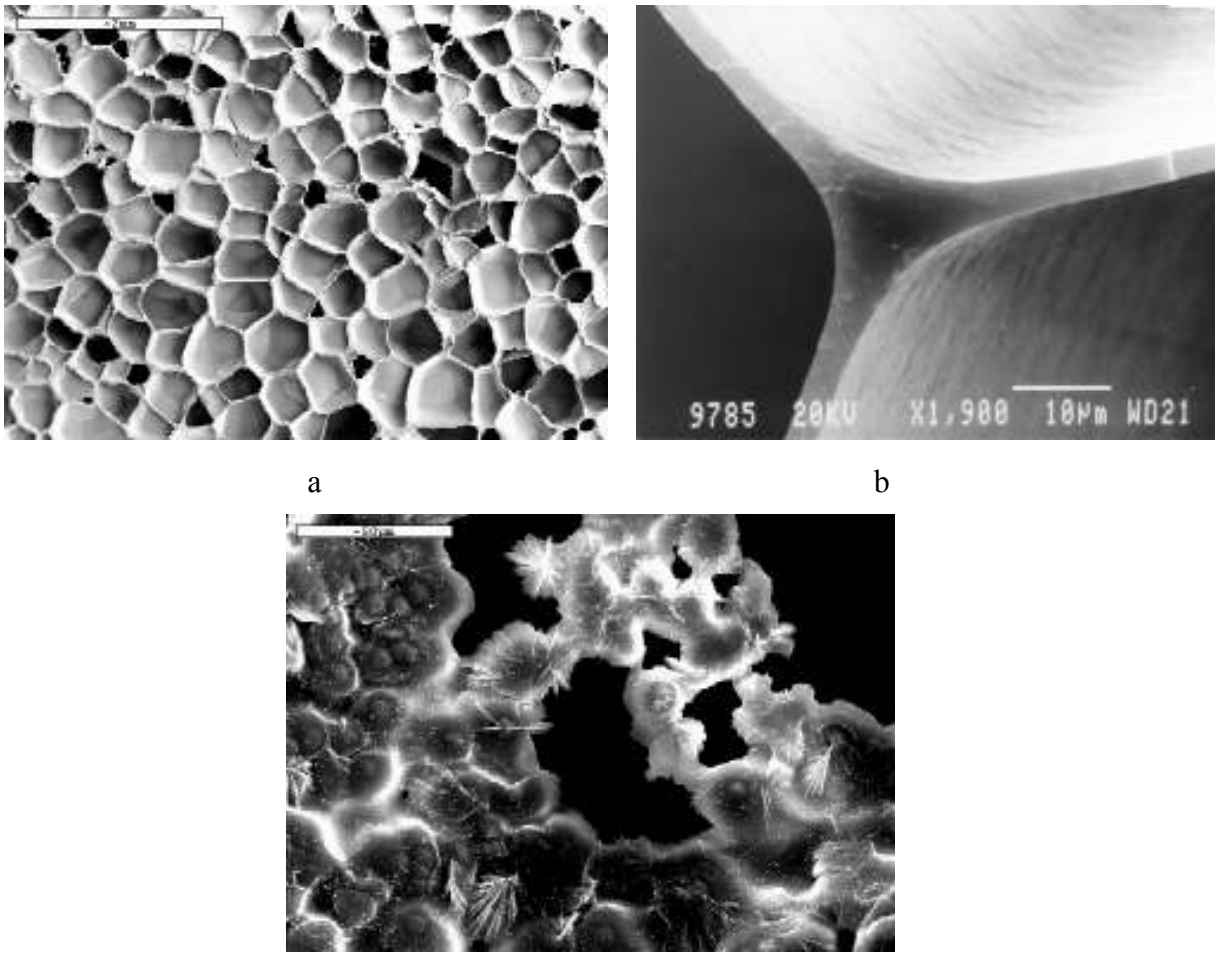


Figura 5.3.4. Estructura típica de las espumas de poliolefina a tres diferentes niveles. a) micrografía de la estructura celular. b) paredes y aristas celulares. c) agregados cristalinos en las paredes y aristas de las celdas. Las micrografías corresponden a la espuma LD70.

5.3.5.1. Forma y tamaño de los agregados cristalinos.

En la figura 5.3.5(a y b) aparecen dos imágenes típicas del polímero en la matriz de las espumas después de haber sido atacadas químicamente. Ambas micrografías corresponden a las espumas LD18 y LD70N.

Se ha comprobado que el tiempo de tratamiento químico óptimo para revelar la estructura es distinto en éstos dos polímeros. En las espumas de menor densidad ($\rho_f < 30$ kg/m^3) es necesario un corto intervalo de tiempo (< 20 min) para revelar una estructura cristalina con geometría regular (no distorsionada por efecto del ataque químico), en tanto que para las espumas con densidad superior a 45 kg/m^3, de la cual la figura 5.3.5c es un ejemplo típico, el tiempo óptimo para visualizar unos agregados cristalinos regulares, es

45 min. Además en éstas últimas espumas, pueden apreciarse fácilmente la zona delimitada entre regiones cristalinas adyacentes.

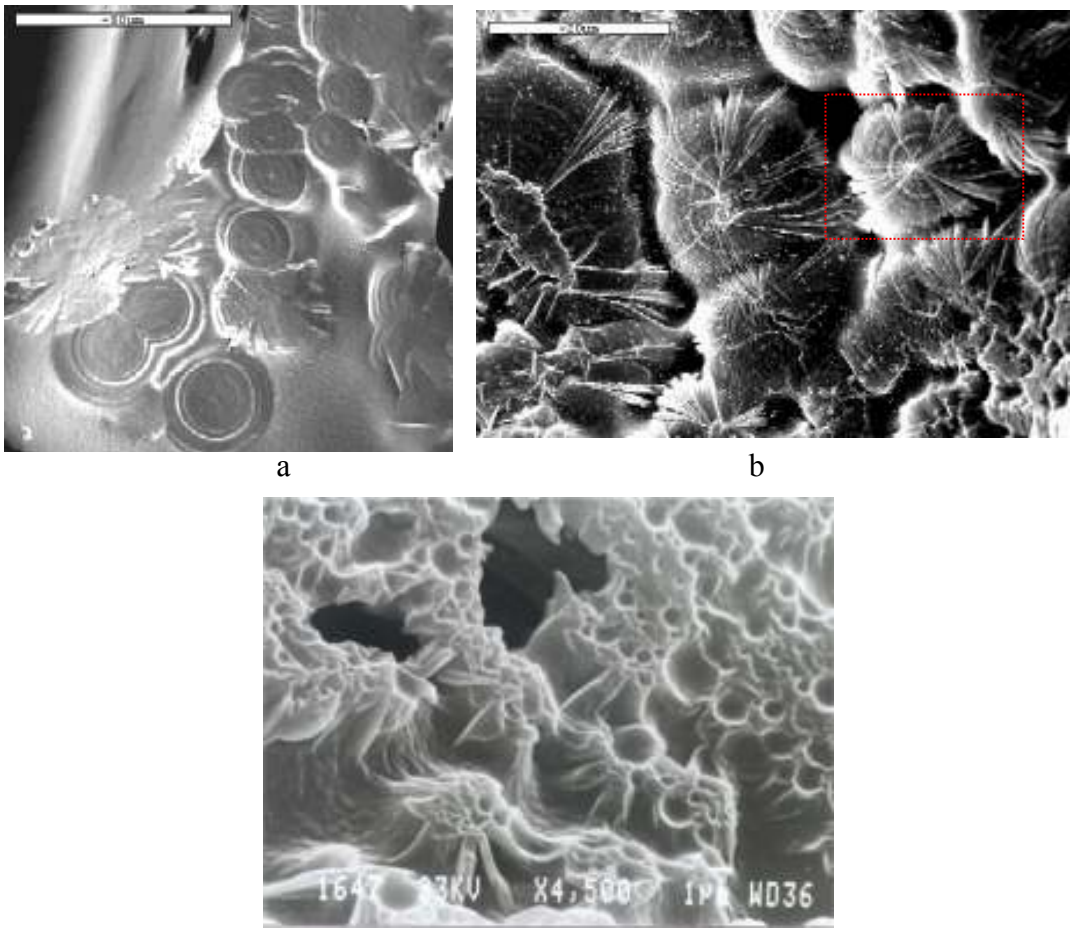


Figura 5.3.5. a) Micrografía SEM de la espuma LD18 con un tiempo de ataque químico de 10 min.. b) micrografía SEM de la espuma LD70N; tiempo de ataque 45 min. c) micrografía SEM de la espuma LD18 con un tiempo de ataque químico de 45 min.

La explicación de los diferentes tiempos óptimos de ataque puede estar asociada a los distintos tamaños y perfección de los citados agregados cristalinos, que para las espumas menos densas son de menor dimensión y por tanto más susceptibles de sufrir un ataque en presencia de la solución ácida.

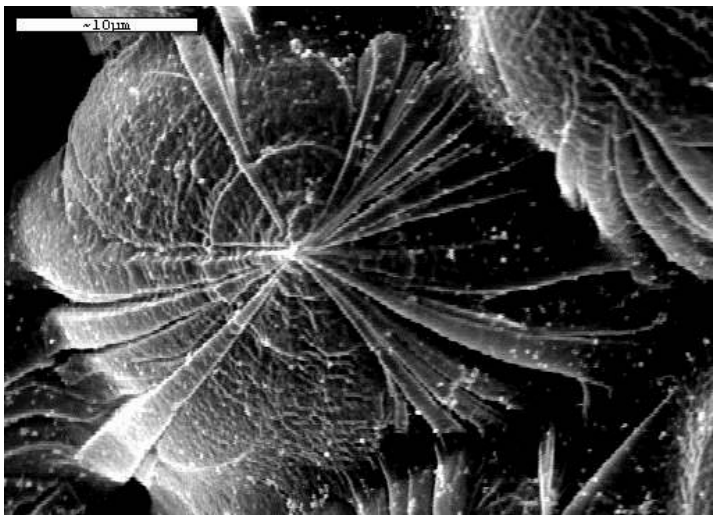
Una micrografía SEM de la espuma LD18 con un tiempo de tratamiento de 45 min (tiempo de ataque igual que para la espuma de la figura 5.3.5b) se observa en la figura 5.3.5c. A partir de esta imagen se ve claramente que los agregados cristalinos están sobreatacados, deteriorando así la forma regular observada en la figura 5.3.5a. La solución ácida ataca preferencialmente la parte amorfa de los polímeros pero con el tiempo de ataque las regiones cristalinas de menor dimensión también experimentan el

efecto oxidante. Esto hace necesario optimizar el tiempo de tratamiento de forma que la integridad de las regiones cristalinas no se vea afectada.

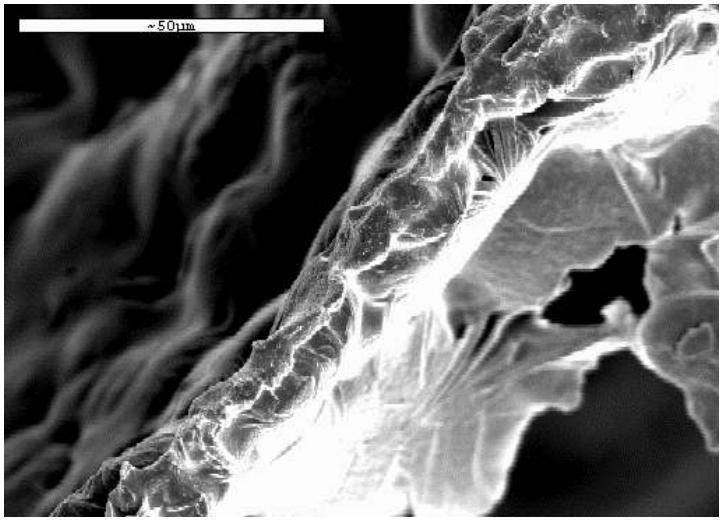
De todo lo anterior se puede resumir que:

- El tiempo óptimo para el ataque químico es importante cuando se pretende revelar la forma exacta de los agregados cristalinos en una espuma. Un tiempo excesivamente largo, deteriora estas formas.

Una ampliación de la figura 5.3.5.b se ilustra en la figura 5.3.6a. En ella se observan los entes radiales constituyentes de los agregados cristalinos. La forma de tales es lamelar y es fácil observar que algunas laminillas se superponen y que todas concurren a un punto central.



a



b

Figura 5.3.6. (a) Constituyentes de los agregaaos cristalinos (lamelas). (b) Casquetes esféricos o crecimiento cristalino desde la superficie hacia el interior de la pared celular.

La figura 5.3.6.b es una micrografía tomada sobre una pared celular donde se observa el crecimiento cristalino desde la superficie hacia el interior de la pared. Esto ocurre a ambos lados de la misma, como si los puntos de nucleación cristalino estuvieran sobre la superficie celular. Esto es posible si se tiene en cuenta que en el enfriado desde el fundido, en el instante posterior a la expansión del sólido que da lugar a la espuma, el gas y las superficies de las paredes celulares reducen su temperatura más rápidamente que el interior de las paredes. Este pequeño gradiente térmico a través de los elementos estructurales celulares, define también la dirección, el espesor y el hábito de crecimiento de las lamelas constituyentes de los agregados. Sobre la superficie, el rápido enfriamiento podría dar lugar a delgadas lamelas en tanto que en el interior de las paredes se esperaría que existiesen lamelas más gruesas y con el mismo punto de nucleación. La forma final de los agregados es entonces de "casquetes esféricos" dispuestos a ambos lados de las paredes celulares. Es de remarcar que estas condiciones y formas no existen en la plancha sólida a partir de la cual se produjeron las espumas (apartado 5.1).

La formación de casquetes esféricos en la superficie también está justificado por la disminución del trabajo de formación de agregados críticos en la interfase (núcleos cristalinos), comparado con la formación de los mismos agregados en el bloque del material. Esto está relacionado con la disminución de la energía de deformación elástica para cristalización en la interfase[4].

Ahora bien, teniendo en cuenta que las paredes celulares son delgadas (≅ 5μm), los llamados casquetes esféricos pueden ser aproximados a cilindros de altura ½ del espesor de la pared. Con estas consideraciones se puede estimar un diámetro medio significativo para estas estructuras.

La figura 5.3.7 ilustra el diámetro medio de los "agregados cristalinos" en función de la densidad de los materiales, para las espumas basadas en LDPE y EVA. A partir de esta figura se puede establecer que:

- La tendencia del tamaño medio cristalino con la densidad es la misma que presenta el tamaño medio de pared con esta misma variable (figura 5.2.4). Esto indica que los tamaños cristalinos están condicionados por la estructura celular, en particular por el tamaño medio de pared.

Este resultado, a la vez que muy importante, resulta lógico desde el punto de vista físico pues estima que:

El medio donde crecen los cristales condiciona la forma de los mismos y restringe su tamaño.

De lo expuesto en este apartado se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- La geometría de los agregados cristalinos en la matriz polimérica de una espuma es la de casquetes esféricos, constituidos por lamelas y con un punto de nucleación sobre la superficie de la pared.
- El diámetro de dichos casquetes en una espuma depende del tamaño medio de las paredes celulares.

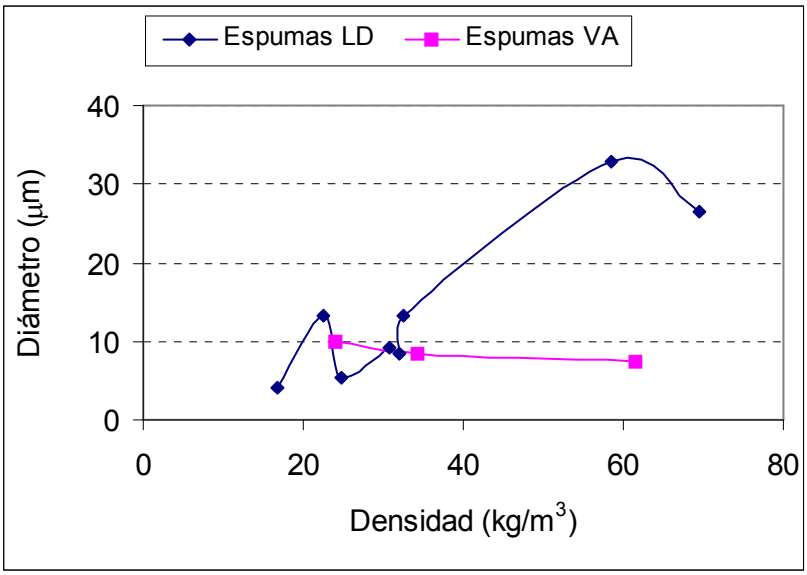


Figura 5.3.7. Diámetro medio de los agregados cristalinos en función de la densidad, para las espumas basadas en LDPE y EVA.

Por otro lado, al comparar las formas de los agregados cristalinos en una espuma (figuras 5.3.5 y 5.3.6) con las observadas en una plancha sólida (figura 5.1.3), es evidente que las geometrías son distintas. En una plancha sólida no existen restricciones físicas en el crecimiento de los agregados lo que da lugar a las conocidas esferulitas.

Una conclusión fundamental que se puede extraer de la observación previa es:

- La morfología del polímero en la espuma y del mismo polímero en una plancha sólida es completamente diferente y ello implica que las propiedades del mismo material polimérico dispuesto en los dos medios citados también lo puedan ser.

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

La figura 5.3.8 ilustra los difractogramas típicos de rayos X obtenidos en dos muestras de la misma espuma (para este caso la espuma LD24) y cortadas según se explicitó en el apartado 4.2.2.2. La nomenclatura utilizada para nombrar a los espectros también fue explicada en el citado apartado. Así, por ejemplo, el difractograma nombrado como LD24XC corresponde al registrado sobre la muestra 1, con los rayos X incidiendo sobre la superficie (X,Y) de la muestra (figura 4.2, apartado 4.2.2.2).

A partir de los difractogramas de la figura 5.3.8, se puede apreciar que el patrón de difracción es análogo al de la plancha sólida (figura 5.1.4), apareciendo los picos asociados a la conocida estructura cristalina ortorrómbica del PE[5].

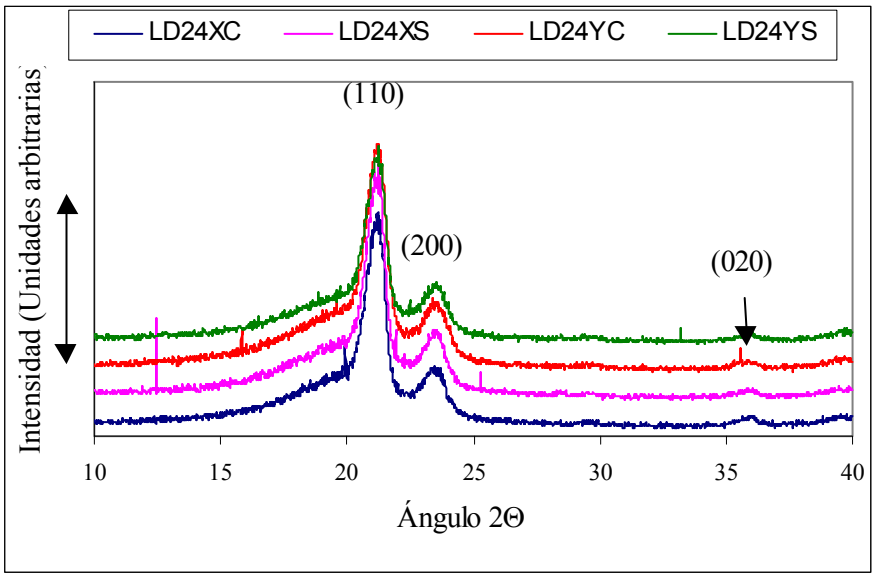


Figura 5.3.8. Difractogramas de rayos X correspondientes a la espuma LD24.

Si de nuevo se evalúa la orientación de la estructura cristalina comparando la razón de intensidades de los picos I(110)/I(200), calculados a partir del difractograma sobre cada una de las caras en las dos muestras del mismo material, se observa que esta razón es prácticamente la misma en cada una de las muestras (para ésta densidad y dentro de la incertidumbre experimental). Este resultado sugiere una ausencia de orientación del material cristalino dispuesto en la espuma y por lo tanto se puede afirmar que el material es estructuralmente isótropo. La tabla 5.3.3. recoge los cocientes I(110)/I(200) de algunas espumas representativas de la familia LD, y la diferencia porcentual entre los valores de dichos cocientes cuando éstos se obtienen para incidencia de los rayos X desde diferentes direcciones (porcentaje de anisotropía).

La disminución en la anisotropía también se observa en las demás espumas estudiadas y permite concluir que:

- Para espumas con densidades menores que 35 kg/m^3 la orientación preferencial de su fase cristalina desaparece. Para densidades mayores a ésta la anisotropía disminuye notablemente, respecto a la que aparecía en la plancha sólida.

Al comparar este resultado con los obtenidos para la correspondiente plancha sólida, se establece que:

- La anisotropía determinada por rayos X, existente en las planchas sólidas y que fue atribuida al proceso de extrusión, disminuye en la espuma hasta considerarse que prácticamente el material espumado es isótropo.

El resultado anterior es una consecuencia del calentamiento, a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero base, al que se ve sometido el material sólido en la fase de expansión (fase 3 del proceso de espumado de Zote Foams). Este calentamiento "borra" la historia térmica existente en las planchas y hace desaparecer la orientación preferencial primaria

Espuma	**Razón (200)/(110)**	**% medio de Anisotropía**	**Espuma**	**Razón (200)/(110)**	**% medio de Anisotropía**
LD15XC	0.30	1.8	LD24XC	0.30	6.6
LD15XS	0.31		LD24XS	0.33	
LD15YC	0.32		LD24YC	0.32	
LD15YS	0.32		LD24YS	0.34	
LD18XC	0.31	3.6	LD70XC	0.28	10.2
LD18XS	0.32		LD70XS	0.34	
LD18YC	0.30		LD70YC	0.30	
LD18YS	0.31		LD70YS	0.32	

Tabla 5.3.3. Cocientes I(110)/I(200) y diferencia porcentual entre los valores de dichos cocientes cuando éstos se obtienen para incidencia de los rayos X desde diferentes direcciones (porcentaje de anisotropía) de algunas de las espumas LD.

Otro factor responsable de la ausencia de anisotropía global en las espumas, es que la expansión del material ocurre por igual en las tres direcciones y por tanto las tensiones biaxiales generadas en las paredes no condicionan una dirección preferencial de orientación de las cadenas moleculares en el material, cuando éste se observa como un todo.

5.3.7. ESTUDIOS POR RAMAN DE LOS ESPESORES DE LAS LAMELAS CRISTALINAS.

Aunque hoy en día hay en la literatura abundantes datos de la determinación de los espesores de las lamelas cristalinas para el polietileno lineal, polietileno ramificado y copolímeros, cristalizados a partir del fundido o de una solución[6-11], no tenemos referencia de la existencia de esta evaluación sobre la matriz sólida de espumas de poliolefinas. La ecuación a utilizar para este fin, es la ecuación aproximada 5.1.2 utilizada en 5.1 y que incluimos de nuevo en éste apartado.

$$L = \frac{m}{2c\nu}\left(\frac{E_c}{\rho}\right)^{1/2} \qquad (5.3.1).$$

en la cual m es el orden del modo, ν es la frecuencia en cm^{-1} del LAM, ρ es la densidad del cristal, c es la velocidad de la luz y E_c es el módulo elástico en la dirección de la cadena.

La figura 5.3.9 ilustra un espectro Raman típico observado en las espumas LD. Al igual que se indicó para la plancha sólida, en estos espectros aparece más de un LAM. En todas las espumas estudiadas se registraron tres picos LAM en el rango de 20 cm^{-1} a 38 cm^{-1}. Estos picos, al igual que en las planchas sólidas, estarían asociados a conjuntos de lamelas de diferentes espesor. La posible causa para este hecho, en nuestra opinión es la misma que fue expuesta para el caso del material sólido, con las correspondientes consideraciones relativas a la espuma.

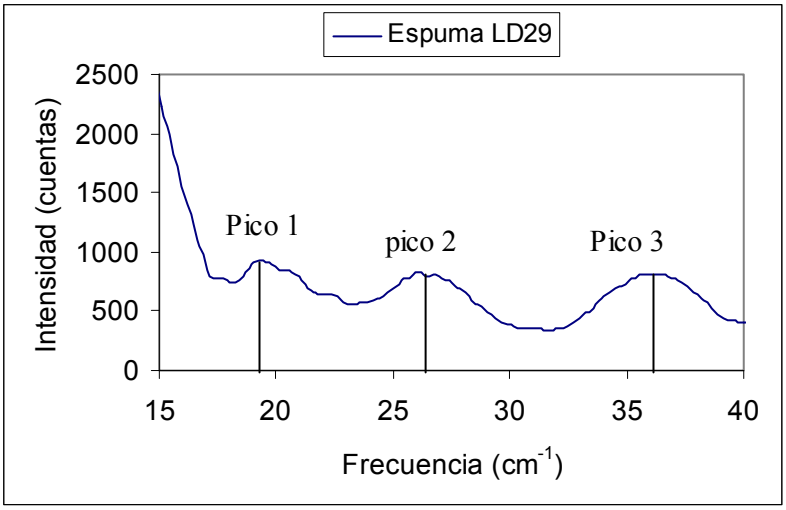


Figura 5.3.9. Espectro Raman típico observado en las espumas LD. La figura corresponde a la espuma LD29.

Dos de los picos pueden estar asociados a las diferentes distribuciones de tamaños de lamelas mayoritarias en el material y que existen después del enfriado desde la etapa de expansión de la espuma. La existencia de estas dos distribuciones, es consecuencia del gradiente térmico que se genera en el distinto enfriamiento de las paredes y aristas que además también define la morfología de los agregados cristalinos (casquetes esféricos, apartado 5.3.5.1). Así en la superficie de las paredes predominarían las lamelas delgadas mientras en el centro de las paredes aparecerían lamelas de mayores dimensiones. La superposición de lamelas ya fue citada en el apartado 5.3.5.1.

El otro pico observado, podría estar asociado a una tercera distribución de lamelas producto del fenómeno de envejecimiento térmico, que se sabe ocurre en los polietilenos y que se había explicado en los experimentos de DSC (apartado 5.3.3).

Por otro lado, los valores de tamaño de cristales lamelares asociado a cada uno de los picos registrados en Raman, para cada una de las espumas están recogidos en la tabla 5.3.4.

Espuma	**L(○) 1er Pico**	**L(○) 2do Pico**	**L(○) 3er Pico**
LD15	132.9	104.5	77.6
LD18	131.0	102.7	77.6
LD24	125.1	100.6	79.2
LD29	147.4	108.8	78.4
LD33	-	99.6	79.1
LD45	156.9	104.5	77.8
LD60V	132.2	104.9	74.8

Tabla 5.3.4. Tamaño de lamelas asociado con cada uno de los picos registrados en Raman, para las espumas basadas en LDPE.

A partir de los datos recogidos en la tabla anterior, se puede afirmar que:

- Los espesor de lamelas asociados a cada uno de los picos es aproximadamente el mismo para cada una de las densidades de espuma.

De lo anterior y de los resultados citados en 5.3.5.1 se concluye que:

- Todas las espumas de una misma familia presentan agregados cristalinos con diámetro que dependen del tamaño de pared de la espuma, pero con las lamelas constituyentes de estos agregados de aproximadamente el mismo espesor.

5.3.8. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA).

Los polietilenos lineales y ramificados así como los copolímeros de etileno acetato de vinilo, muestran una serie de transiciones o relajaciones, adicionales a la fusión, que en principio pueden ser detectadas por una variedad de técnicas[6-10]. En orden decreciente de temperaturas, y por debajo de la temperatura de fusión, estas transiciones han sido convencionalmente designadas como transiciones o relajaciones α, β y γ. Naturalmente, la posición e intensidad de estas relajaciones moleculares están condicionadas por las características de cada material: composición química, masa molecular, distribución de masas moleculares, grado de cristalinidad, contenido relativo de interfase, orientación molecular, etc.[6].

La **relajación α,** ha sido detectada en todos los polietilenos en el rango de temperaturas entre 30 ºC y 120 ºC. Esta relajación, se ha probado que es debida a movimientos de unidades de cadenas dentro de la porción cristalina del polímero. La conclusión está basada principalmente en los cambios en la intensidad de la relajación α con la cristalinidad del material[6,11-18]. Para el copolímero etileno acetato de vinilo (EVA), Nielsen[19], encontró que la intensidad de la relajación α disminuía con el incremento de las unidades de acetato de vinilo VA. Otra característica importante de esta transición es que su posición esta controlada por el espesor de las lamelas cristalinas.

La **relajación β,** ha sido extensamente estudiada en polietilenos[6, 19-21]. Su origen molecular sin embargo aún no esta claro. Algunas de las características de esta transición aceptadas por la comunidad científica son que aparece en el rango de –30 ºC a –10 ºC y su origen esta asociado al movimiento de cadenas localizadas en la zona de interfase. Para que sea visible debe existir un contenido de interfase en el polímero igual o superior al 7%. La intensidad de esta relajación aumenta con el grado de ramificación, razón por la cual es una transición bien establecida en copolímeros de etileno[19,21-23].

Por último, la **relajación γ** aparece en todo tipo de polietilenos en el rango de temperaturas entre -150 y -120ºC para medidas realizadas a bajas frecuencias. Su componente principal tiene origen en la fase amorfa del polímero. Esto hace que su

magnitud (medida como valor del máximo de E" o tan δ) decrezca cuando la cristalinidad del material aumenta. Otra característica es que la temperatura de transición T_γ se desplaza a mayores temperaturas cuando aumenta la cristalinidad.

Lo hasta ahora expuesto en este apartado hace que la caracterización experimental y el estudio de dichas relajaciones constituyan un método alternativo en el estudio de la estructura molecular y supermolecular de los materiales poliméricos.

Dos son los objetivos de este apartado:

Primero, identificar las relajaciones α y β en las espumas estudiadas y hacer un análisis cualitativo de la influencia sobre su posición e intensidad, que tienen variables como la composición química, cristalinidad, densidad, entre otras.

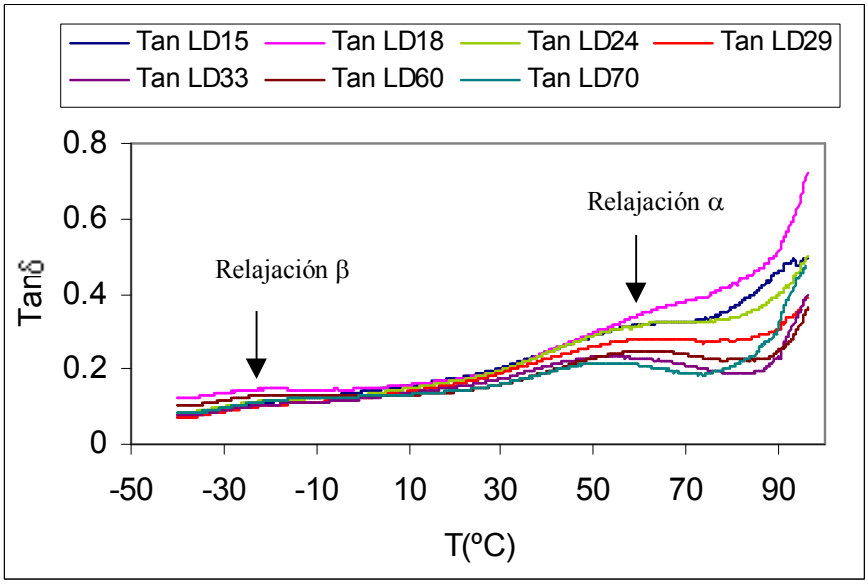
Segundo, la determinación de las propiedades mecánicas de las espumas en un amplio rango de temperaturas (-60ºC a T_m), cuando éstas están sometidas a vibraciones mecánicas de baja frecuencia.

5.3.8.1. Identificación y análisis de las transiciones α y β.

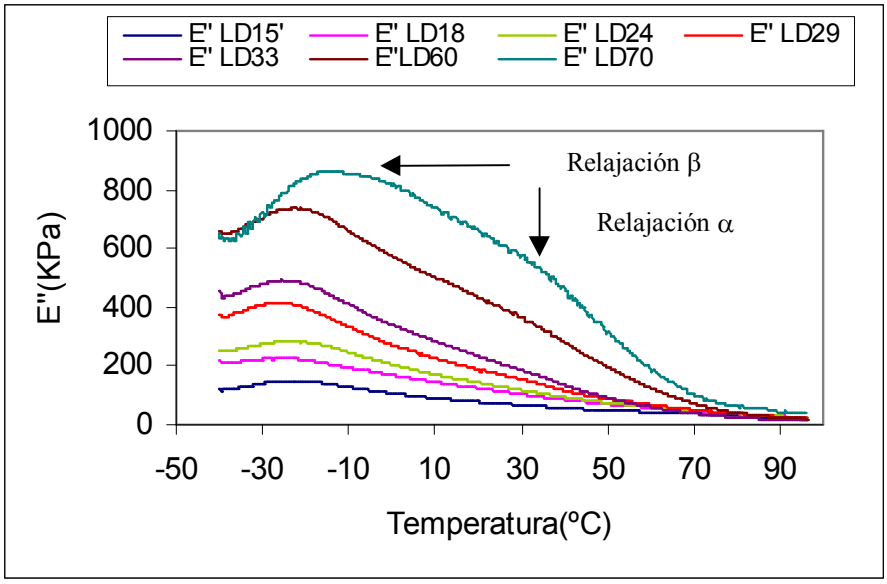
En la figura 5.3.10a y b, están representados el factor de pérdidas (tan δ) y el módulo de pérdidas (E”) en función de la temperatura para espumas basadas en LDPE. La relajación β aparece como un hombro en la curva tan δ, en el rango de temperaturas entre –25 ºC y –15 ºC, y como un pico más o menos bien definido en la curva del módulo de pérdidas en el intervalo de temperatura entre –25 ºC y –20 ºC. Estos valores están situados dentro del rango de temperaturas habituales para ésta transición.

A mayores temperaturas, en el rango de 50 ºC a 70 ºC, aparece la relajación α como un pico más o menos definido en la curva tan δ y, como un hombro poco apreciable en la curva del módulo de pérdidas a menores temperaturas (20 ºC – 40 ºC). Este tipo de comportamiento es bien conocido para el polietileno de baja densidad[8,9].

Para la espuma basada en HDPE, la relajación β no se detecta en las curvas de E” y tan δ, en la zona térmica habitual (figura 5.3.11). Es posible que sea debido a que su intensidad es muy baja, como consecuencia de la alta linealidad de las cadenas moleculares del HDPE que generan poco contenido de interfase en unas muestras altamente cristalinas como estas. El único pico apreciable en la curva tan δ para la



a



b

Figura 5.3.10. a) Factor de pérdidas (tan δ) de las espumas LD. b) Módulo de pérdidas (E'') de las espumas LD.

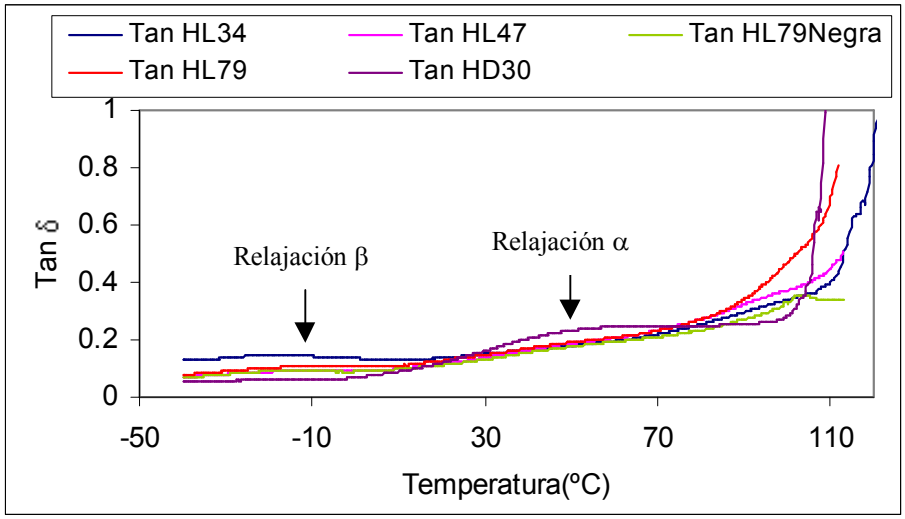
espuma HD está ubicado entre 40 ºC y 70 ºC (figuras 5.3.11 a). Este pico está asociado a la relajación α en este material y su posición está en el rango típico para el LDPE (50ºC a 70 ºC). Un cálculo más exacto de esta relajación puede hacerse en la curva de E'' (figura 5.3.11 b). Un pico, con un máximo bien definido se encuentra a una temperatura de 38 ºC.

La figura 5.3.11 también ilustra las curvas tan δ y E" correspondientes a las espumas HL. A partir de estas representaciones se puede concluir que:

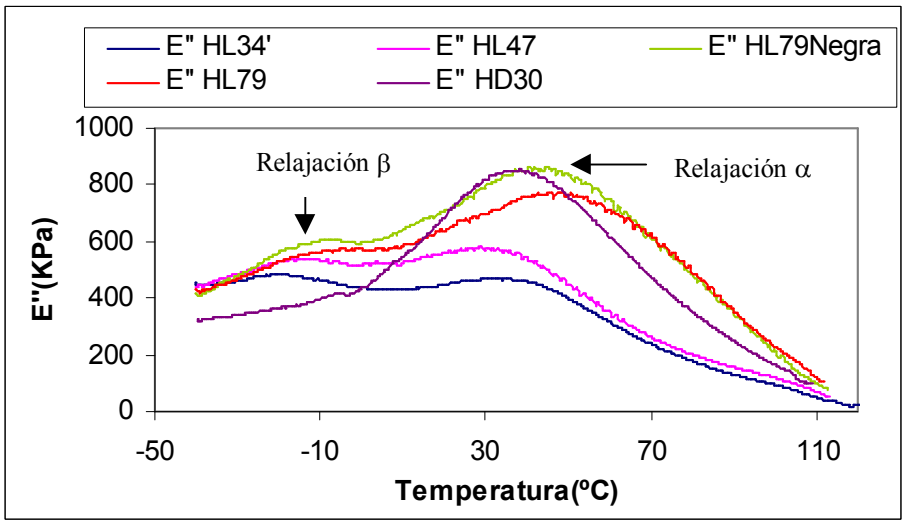
- Las espumas HL presentan el pico asociado a la relajación β para el LDPE, que no mostraba la espuma HDPE.
- Las espumas HL muestran una intensa transición α que es más propia de las espumas HDPE que de las basadas en LDPE.

A partir de las dos observaciones anteriores se puede inferir que:

- Como era de esperar, las espumas HL tienen una respuesta dinámico - mecánica intermedia entre la de sus dos fases constituyentes, HDPE y LDPE.



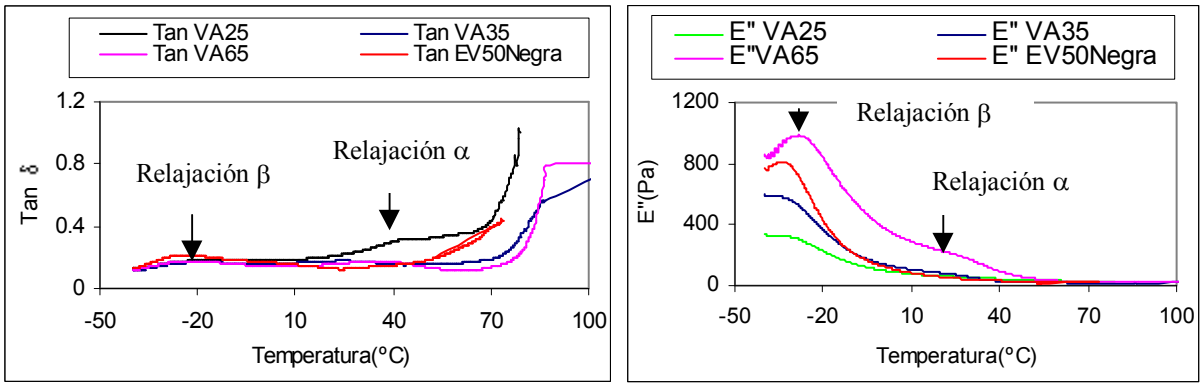
a



b

Figura 5.3.11. a) Factor de pérdidas (tan δ) de las espumas HD y HL. b) Módulo de pérdidas (E") de las espumas HD y HL.

En la misma línea de análisis, las espumas basadas en el copolímero etileno acetato de vinilo (EVA) también presentan las dos relajaciones, α y β. A partir de la curva tan δ Vs T(figura 5.3.12a), se observan las relajaciones β y α como hombros poco definidos, en los rangos de temperaturas –30 ºC a –15 ºC y 25 ºC a 50 ºC respectivamente. Estas dos relajaciones también se observan en la curva de E" (figura 5.3.12b) donde la relajación β está mejor definida y la relajación α se registra a temperaturas próximas a la temperatura ambiente (20 a 25 ºC).



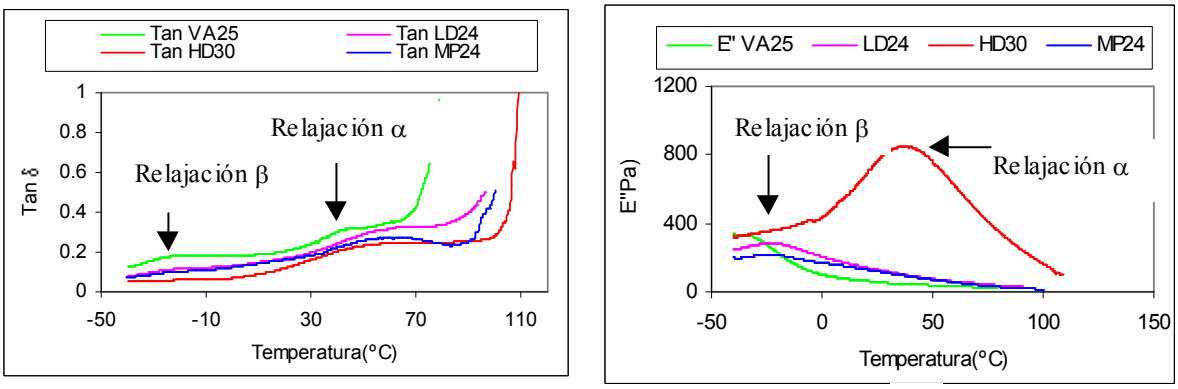
a b

Figura 5.3.12. a) Factor de pérdidas (tanδ) de las espumas EV y VA. b) Módulo de pérdidas (E") de las espumas EVA y VA.

Finalmente, en la figura 5.3.13 a y b se han representado las curvas tan δ y E" para muestras con densidad comparables ($\rho \cong 24$ kg/m^3), basadas en PE y EVA. A partir de estas gráficas se puede concluir que:

- Las espumas basadas en el copolímero EVA tienen la transición β con mayor intensidad de todas las espumas. Esto es debido a un mayor contenido de la interfase existente en estas muestras, consecuencia de la presencia de las unidades de acetato de vinilo.
- Los materiales con mayor intensidad en los valores de E" son los basados en polietileno de alta densidad, especialmente significativo es la alta intensidad de la relajación α en el material HD (curva de E") asociado a la cristalinidad del mismo.
- En las espumas HD la relajación β no es apreciable. Es de recordar que la intensidad de esta relajación está controlada por el contenido de interfase el cual es pequeño en materiales con una estructura molecular altamente lineal.

- Las espumas MP y LD presentan un comportamiento mecánico dinámico similar en todo el rango de temperaturas estudiadas.



a b

Figura 5.2.13. a) factor de pérdidas (tan δ) y b) módulo de pérdidas (E") de espumas comparables en densidad ($\rho \cong 24$ kg/m^3).

5.3.8.2. Determinación de las propiedades mecánicas.

Antes de continuar con el análisis de los valores obtenidos para las propiedades mecánicas del material, es conveniente recordar que las condiciones de experimentación expuestas en el apartado 4.3.3.3 permiten asegurar que las experiencias se realizaron en la zona de respuesta lineal de los materiales estudiados (deformación estática del 2% y deformación dinámica del 0.11%). Con estas condiciones experimentales, fueron evaluados los valores del módulo de almacenamiento E' y del módulo de pérdida E", en función de la densidad, para dos temperaturas dadas (figura 5.3.14).

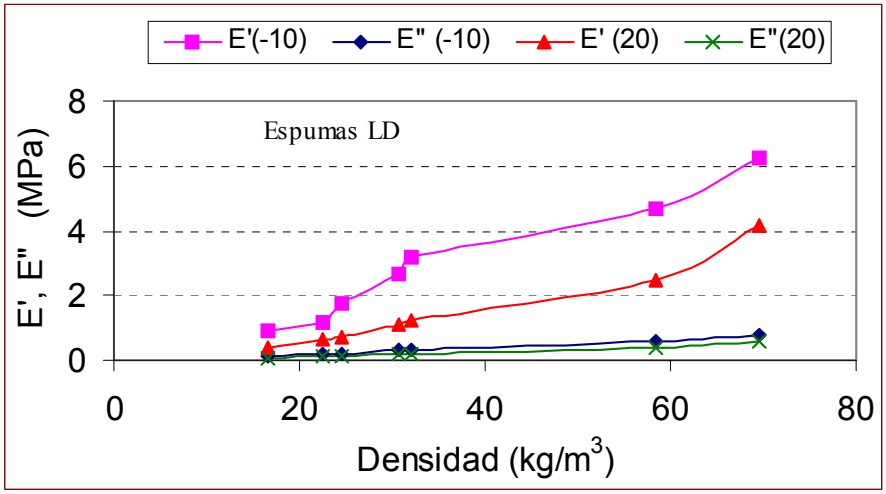


Figura 5.3.14. Valores del módulo de almacenamiento E' y del módulo de pérdida E" en función de la densidad, para temperaturas de –10 ºC y 20 ºC. Las espumas están basadas en LDPE.

De la figura anterior se pueden extraer una serie de conclusiones respecto a la respuesta dinámico - mecánica de materiales de la misma composición química y diferente densidad, que además, en nuestra investigación, resultan ser válidas para todos los tipos de materiales y todas las temperaturas superiores a la temperatura de relajación β (T_β):

- El módulo de almacenamiento crece con la densidad del material en todo el rango de temperaturas estudiadas.
- El módulo de almacenamiento disminuye hasta valores muy pequeños (≈1 MPa) cuando la temperatura aumenta hasta aproximadamente la temperatura de relajación α del material.
- El módulo de pérdidas también aumenta con la densidad en todo el rango de temperaturas estudiadas.
- El módulo de pérdidas es aproximadamente un orden de magnitud inferior al módulo de almacenamiento, para la misma temperatura y densidad del material.

Una forma más general del estudio mecánico de las espumas estudiadas es utilizar el módulo complejo E^* definido como:

$$E^* = \sqrt{E'^2 + E''^2} \qquad (5.3.2)$$

La figura 5.3.15, ilustra esta representación para todas las espumas LD's, a las temperaturas de –55, -40, -25, -10, 0, 25, 50 y 75 ºC. Las mismas conclusiones dadas para E' y E" anteriormente, son válidas para E^* cuando la temperatura es superior a la

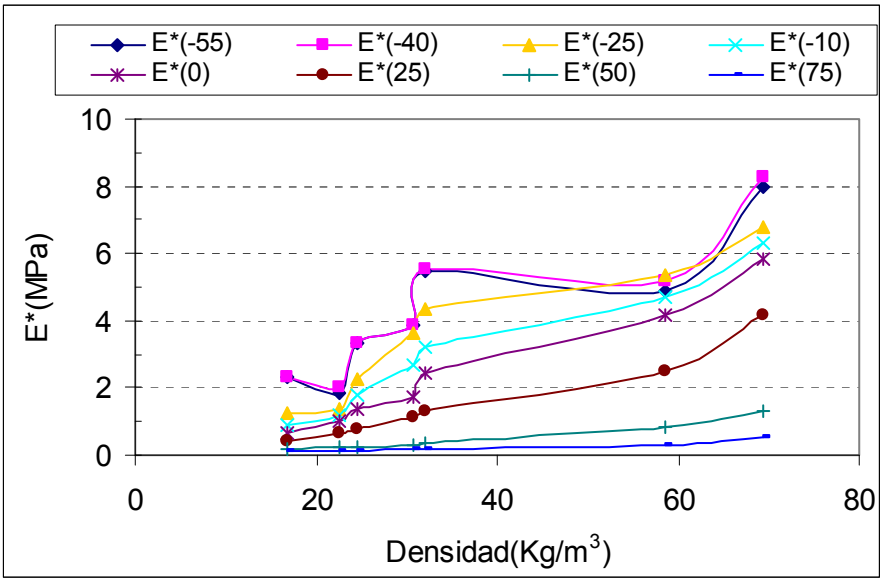


Figura 5.3.15. Módulo complejo E para todas las espumas LD's a las temperaturas de –55, -40, -25, -10, 0, 25, 50 y 75 ºC.*

temperatura de relajación β. Por debajo de esta temperatura E^* varía de una manera compleja y el inverso de ésta cantidad presenta una tendencia con la densidad (para espumas con densidades menores que 30 kg/m^3) que se asemeja a la que experimentan el tamaño medio de celda (figura 5.2.4), el espesor medio de pared celular (figura 5.2.6) o el tamaño medio de los agregados cristalinos (figura 5.3.7).

Un ajuste potencial del módulo relativo complejo (E^*/E_s) frente a la densidad relativa (ρ_f/ρ_s) suministra unos valores para las variables n y A en la ecuación 5.3.3 y el factor de correlación al cuadrado, que están recogidos en la tabla 5.3.4:

$$\frac{E^*}{E_s} = A\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^n \qquad (5.3.3)$$

Como puede apreciarse, el valor de n aumenta ligeramente cuando se determina para temperaturas crecientes entre –10 ºC y 25 ºC. Además el valor de esta constante está entre 1 y 2 indicando que tanto la flexión como el estirado de las paredes de las celdas son mecanismos de deformación influyentes en la respuesta mecánica del material.

ESPUMAS LD	**Parámetros A y n de la ecuación 5.3.3.**		
T(ºC)	Exponente n	A	R^2
-25	1.20	0.78	0.86
-10	1.34	1.00	0.93
0	1.47	1.25	0.97
25	1.58	1.06	0.99
50	1.48	0.24	0.99
75	1.04	0.03	0.94

Tabla 5.3.4. Valores de n, A y R^2 en la ecuación 5.3.3, obtenidos por ajuste.

Para temperaturas superiores a 50 ºC, la cercanía a la relajación α hace que sea difícil una interpretación sobre el valor de n. Esto es debido a que el gas dentro de las celdas también está contribuyendo al fenómeno y ello es debido a que a estas temperaturas su presión se incrementa considerablemente.

Para temperaturas inferiores a –10 ºC, los factores de correlación al cuadrado (R^2) de los ajustes potenciales no son óptimos y por ello no se han incluido en la tabla. Estos ajustes tampoco se han realizado para las espumas manufacturadas a partir de otros polímeros base, por carecer de muestras suficientes que justifiquen el procedimiento.

Finalmente, la representación gráfica del factor de pérdidas (tan δ) en función de la densidad, para temperaturas de –55, -40, -25, -10, 0, 25, 50 y 75 ºC, está ilustrada en la figura 5.3.16. Del análisis de esta figura se puede establecer que:

- Para temperaturas por encima de 20 ºC, el factor de pérdidas disminuye con la densidad.
- A temperaturas inferiores a 0 ºC, la forma de las curvas varía en forma similar a como lo hace el tamaño medio de celda (figura 5.2.4), el espesor de pared celular (figura 5.2.6) y el tamaño medio los agregados cristalinos (figura 5.3.7). Este importante resultado sugiere que la respuesta dinámico - mecánica del material a bajas temperaturas depende de dos hechos importantes:

1. ***De las características geométricas de la celda y***
2. ***De las características morfológicas de la fase cristalina en la matriz polimérica.***

El primero, indica que a temperaturas por debajo de 0 ºC la contribución del gas encerrado en las celdas puede despreciarse, pero lo más importante es que cada material espumado responde mecánicamente, dependiendo de la forma en la que está dispuesta o distribuida su fase sólida y de las propiedades de ésta. El segundo implica la imperiosa necesidad de caracterizar macroscópicamente el material en la matriz de la espuma.

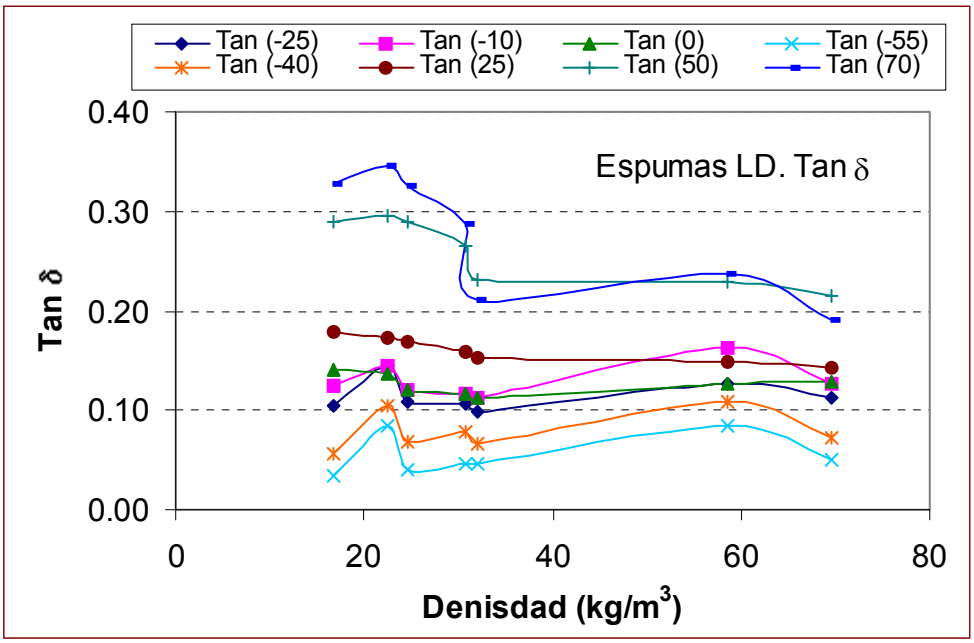


Figura 5.3.16. Factor de pérdidas (tan δ) en función de la densidad para las espumas LD, a temperaturas de –55, -40, -25, -10, 0, 25, 50 y 75 ºC.

Ambas afirmaciones exigen que cualquier modelo que intente predecir correctamente las propiedades mecánicas macroscópicas de la espuma a bajas temperaturas (T < 0ºC), debe tener en cuenta la arquitectura de su estructura celular y la morfología de la componente cristalina del polímero. A temperaturas mayores que 0 ºC el efecto de estas variables no es apreciable, probablemente debido a la ausencia de relajaciones en el material y al incremento de la contribución del gas encerrado en los poros.

En resumen, de los resultados obtenidos con la técnica de análisis dinámico mecánico se puede concluir que:

- La relajación β en todas las espumas estudiadas esta localizada en el rango de temperaturas –30 ºC a –10 ºC.
- Los materiales con mayor intensidad medida para la relajación β son los copolímeros EVA. Esto se debe al alto contenido interfacial presente en estos materiales consecuencia de la introducción, en las cadenas de polietileno, de las unidades VA.
- En el caso de las espumas HD, la relajación β no es apreciable. Recordemos que la intensidad de esta relajación está controlada por el contenido de interfase el cual es pequeño en materiales con estructura molecular altamente lineal. Para que la relajación β sea apreciable ya fue citado que el contenido de interfase debía ser mayor del 7%.
- La relajación α, en todas las espumas estudiadas, está localizada en el rango de temperaturas entre 20 ºC y 70 ºC, siendo las espumas basadas en EVA las que tienen ésta relajación a temperaturas cercanas a la ambiente.
- A bajas temperaturas (para T < 0 ºC), la respuesta mecánica además de depender de la densidad de las espumas también está gobernada por la geometría de celda y la morfología de la fase cristalina.

5.3.9. CONCLUSIONES.

- Las espumas basadas en LD y MP tiene aproximadamente el mismo índice de cristalinidad y temperatura de fusión.
- En las espumas basadas en LD, MP, EV y VA ocurre un proceso de envejecimiento térmico más pronunciado que en las espumas basadas en HD y HL.

- La evolución del índice de cristalinidad χ_c de las espumas también permiten establecer que: $\chi_c(HD) > \chi_c(HL) > \chi_c(LD) \cong \chi_c(MP) > \chi_c(VA) > \chi_c(EV)$.
- Las espumas estudiadas carecen de residuos de agente espumante u otros aditivos que se puedan detectar con espectroscopía infrarroja.
- Es necesario establecer un tiempo óptimo de ataque químico para revelar con exactitud la forma de los agregados cristalinos en las paredes y aristas celulares.
- Los agregados cristalinos en la matriz sólida de una espuma tienen la forma de casquetes esféricos.
- Los entes constituyentes de los casquetes esféricos son lamelas. Esta son delgadas sobre la superficie y de mayores dimensiones en el interior de las paredes y aristas.
- Las dimensiones de las lamelas parecen ser independiente de la densidad de las espumas.
- La tendencia del diámetro medio de los agregados cristalinos con la densidad, es la misma que presenta el espesor medio de pared con esta misma variable. Esto establece que el medio donde crecen los cristales condiciona la forma de los mismos y restringe su tamaño.
- La morfología del polímero en la espuma y del mismo polímero en una plancha sólida es completamente diferente y ello implica que las propiedades del mismo material polimérico dispuesto en los dos medios citados también lo podrían ser.
- La anisotropía, existente en las planchas sólidas, determinada por difracción de rayos X, que fue atribuida al proceso de extrusión, disminuye en la espuma hasta considerarse que el material espumado es prácticamente isótropo.
- A bajas temperaturas ($T < 0$ ºC), la respuesta mecánica además de depender de la densidad de las espumas también está gobernada por la geometría de celda y la morfología de la fase cristalina.

5.3.10. REFERENCIAS

1. *Schrader, B.; "Raman/Infrared, Atlas of Organic Compounds", Second Edition, Ed. VCH (1989).*
2. *Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W.; "Tablas para la Elucidación de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos", Alhambra, Madrid, 1980.*
3. *Young, R. J.; Lovell, P. A.; "Introduction to Polymers", Cambridge University Press, 2nd Ed. London, U.K., p.223, 1983.*

4. *Schumelzer, J.; Möller, J.; Gutzow, I.; Pascova, R.; Müller, R.; Pannhorst, A.; J. of Non-Crystalline Solids,* ***183****, 215, (1995).*
5. *Ryan, A. J.; Brass, W.; Mant, G. R.; Derbyshire G. E.; Polymer,* ***35****, 4537, (1994).*
6. *Popli, R.; Glotin, M.; Mandelker, L.; J. of Polym. Sci.: Polym. Phys. Edition,* ***22****, 407 (1984).*
7. *Alberola, N.; J. of Polym. Sci.: Part B: Polym Phys,* ***28****, 569, (1990).*
8. *Alberola, N.; Eur. Polymer. J.,* ***28****, 935, (1992).*
9. *Alberola, N.; Eur. Polymer. J.,* ***28****, 949, (1992).*
10. *Pereña, J. M.; Benavente, R.; Fatou, J. M. G:, J. Appl. Polym. Sci.;* ***27****, 687, (1982).*
11. *Iller, V. K.; Kolloid Z. Z. Polym.* ***251****, 394, (1973).*
12. *Stehling, F. C.; Mandelkern, L.; Macromolecules,* ***3****, 242, (1970).*
13. *Crissman, J. M.; Passaglia, F.; J. Res. Natl. Bur. Stand.,* ***70ª****, 225, (1966).*
14. *Pereña, J. M.; Fatou, J. M. G.; An. Fis.,* ***68****, 207, (1972).*
15. *Takayanagi, M.; Matsuo, T.; J. Macromol. Sci. Phys.* ***B1****, 407, (1967)*
16. *Sinnot, K. M.; J. Polym. Sci. Part B,* ***3,945,*** *(1965); (ibid) J. Appl. Phys,* ***37****, 3385, (1966).*
17. *Wada, Y.; Tsuge, K.; Jpn. J. Appl. Phys.,* ***1****, 64, (1962).*
18. *Takayanagi, M.; Imada, M.; Nagai, A.; Tatsumi, T.; Matsuo, T.; J. Polym. Sci. C,* ***16****, 867, (1967).*
19. *Nielsen, L. E. J. Polym Sci.* ***42****, 357, (1960).*
20. *McCrum, N. G.; Read, B. E.; Williams, G., "Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids", Wiley, New York, (1967).*
21. *Schmieder, V. K.; Wolf, K.; Kolloid Z. Z. Polym.* ***134****, 149, (1953).*
22. *Kline, D. E.; Sauer, J. A.; Woodward, A. E., J. Polym. Sci.,* ***22****, 455, (1956).*
23. *Bohn, V. L.; Kolloid Z.,* ***194****, 10, (1964).*

CAPÍTULO 6.

PROPIEDADES TÉRMICAS.

6.1. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.

6.1.1. INTRODUCCIÓN.

Una de las principales aplicaciones de las espumas poliméricas es como aislantes térmicos. Desde el punto de vista de los materiales, cualquier aplicación industrial es un compromiso entre propiedades o quizás entre propiedades y costes. En este sentido aunque la conductividad térmica de las espumas de poliuretano (aproximadamente 0.015 W/m K) es mucho menor que las de poliolefinas (aproximadamente 0.040 W/m K), estas últimas se usan ampliamente en aplicaciones donde además de una baja conductividad se exigen otras prestaciones que no aportan las primeras. Las espumas de polietileno, por ejemplo, se usan en recubrimiento de tubos, aislamiento de paredes y techos, línea blanca en mobiliario doméstico, etc.

El amplio uso de las espumas en general como aislantes térmicos, ha motivado muchas investigaciones orientadas a entender como influyen las características microscópicas del material en su conductividad térmica[1-11]. Estos estudios lógicamente buscan establecer las condiciones para la optimización de los materiales como aislantes térmicos y por lo tanto reducir los costos y/o requerimientos energéticos[2,4,12-14].

Una parte de esta investigación se ha movido en esta línea de trabajo. Iniciamos este estudio admitiendo que la transferencia de calor a través de una espuma, un sólido con dos fases (sólida y gaseosa), es una consecuencia de cuatro mecanismos:

- Convección en la fase gaseosa,
- Conducción a lo largo de las aristas y paredes celulares del polímero sólido,
- Conducción a través del gas encerrado en los poros y
- Radiación térmica.

La estimación de las contribuciones relativas de cada uno de los mecanismos de transferencia de calor, es definitiva cuando se pretende identificar los factores principales que pueden condicionar la conductividad térmica.

Debido a la importancia tecnológica de este tema han sido muchos los modelos propuestos para estimar la transferencia de calor en espumas[1-9]: A pesar de este esfuerzo es difícil valorar la validez de estos modelos, en general simplificaciones, bien porque incluyen parámetros que son difíciles de determinar o quizás debido a la complicada estructura celular de las espumas plásticas comerciales (las cuales en muchos casos son no homogéneas, presentan un alto grado de anisotropía y/o residuos de agente espumante en las paredes celulares, etc.) que hacen difícil su modelización.

En este sentido y como se ha probado a lo largo de este trabajo, las espumas de poliolefinas, fabricadas por medio de un proceso de disolución de nitrógeno a altas presiones, son materiales en principio adecuados cuando se pretende estudiar relaciones entre la estructura microscópica y las propiedades físicas. Ello es debido a características tales como[10]:

a) Carencia de residuos de agente espumante sólido en la espuma (apartado 5.3.4).
b) Estructura celular isótropa (apartado 5.2.4).
c) Igual forma de poro para las diferentes densidades y composiciones químicas. (excepto las muestras HL apartado 5.2.8).
d) Posibilidad de identificación de las características físicas del polímero sólido que forma las paredes celulares y la lámina continua a partir de la cual fue obtenida la espuma (apartado 5.1).

Este capítulo está centrado en el estudio de la conductividad térmica en espumas poliméricas, exponiéndose en primer lugar los modelos teóricos, que cita la bibliografía, que tratan de estimar la contribución parcial de cada uno de los mecanismos de transferencia de calor a la conductividad térmica total. Después se pasará a describir los resultados experimentales encontrados y, finalmente se enunciará un nuevo modelo teórico capaz de predecir el comportamiento como aislante térmico de nuestros materiales.

6.1.2. REVISIÓN DE LOS MODELOS TEÓRICOS.

6.1.2.1. Convección.

Es ampliamente aceptado, que la transferencia de calor por convección no juega un papel importante en la transferencia de calor en materiales de poro cerrado, siempre y cuando los poros tengan diámetros inferiores a 4 mm[15]. Ello es consecuencia de que las corrientes de convección solamente se produce cuando existe un espacio suficientemente grande para que el gas experimente variaciones locales de densidad y pueda desplazarse.

Esta eliminación del término de convección es una de las razones por la cual las espumas de celda cerrada son preferidas a las de celda abierta en aplicaciones en las que se necesite un buen aislante térmico.

6.1.2.2. Conducción a través de la fase gaseosa.

Teniendo en cuenta que la fase mayoritaria en una espuma es la fase gaseosa, la conductividad térmica de estos materiales, en principio, debería estar fuertemente influenciada por la conductividad térmica del gas, λ_g. Si se denomina V_g a la fracción de volumen de gas presente en la espuma, la contribución de la fase gaseosa a la conductividad por conducción en la espuma (λ_{gas}), vendrá dada por:

$$\lambda_{gas} = V_g \lambda_g \qquad (6.1.1)$$

donde λ_g está definida como[16]:

$$\lambda_g = ç \frac{1}{\theta^2} \upsilon \qquad (6.1.2)$$

En esta expresión υ es la velocidad media de las moléculas encerradas en las celdas, θ es el diámetro promedio molecular de las moléculas y ç es una constante que depende de la capacidad térmica por unidad de volumen y de la concentración volumétrica de moléculas encerradas.

La ecuación 6.1.2 permite entender la razón por la cual muchas espumas poliméricas incorporan un gas con alto peso molecular, tal como los Clorofluorocarbonos (CFC), pues con ello se reduce la movilidad υ y se aumenta el diámetro molecular θ, reduciendo la conductividad térmica total del gas encerrado en los poros[17]. A título de ejemplo en la figura 6.1.1 se muestra la conductividad térmica a 24 ºC, de diferentes gases usados en el espumado de materiales poliméricos como una función del peso molecular θ. Se puede comprobar que un mayor peso molecular implica una menor conductividad.

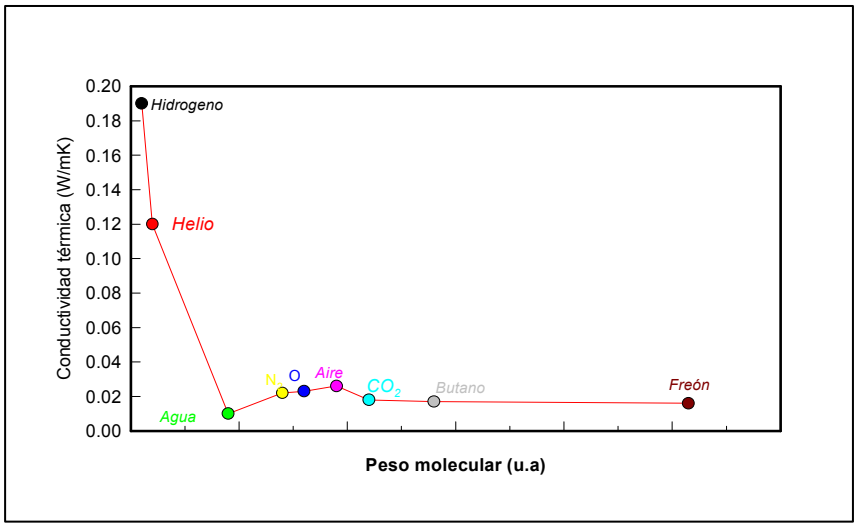


Figura .6.1.1. Conductividad térmica de algunos gases

Por otra parte es necesario tener en cuenta un hecho fundamental, en general no considerado en los modelos teóricos, que consiste en que la concentración de un gas en los poros de una espuma no permanece constante en el tiempo. El oxígeno y el nitrógeno del aire reemplazan el gas de partida por permeabilización. Por esta razón, la conductividad térmica de una espuma puede aumentar considerablemente con el paso del tiempo, y ello también depende de los materiales involucrados[17,18].

Una técnica empleada para evitar la difusión del gas es el laminado de la espuma. Esta operación produce un sellado hermético que garantiza la constancia del término λ_{gas}[19].

6.1.2.3. Conducción a través de la fase sólida.

En promedio, en una espuma de polietileno de baja densidad solo el 4% del volumen del material está ocupado por el polímero[20]. Esta fracción sólida está distribuida en el espacio en una manera morfológicamente compleja, que consiste en formas poliédricas, de diámetro medio aproximado 500 μm, interconectadas por sus paredes y aristas comunes. Aún cuando la fase sólida, reiteramos, ocupa poco volumen, su conductividad térmica es muy alta comparada con la de la fase gaseosa (alrededor de 35 veces mayor). Esto implica que la conductividad térmica por conducción a través de la fase sólida no puede ser ignorada.

La bibliografía describe diversos modelos matemáticos que estiman la conducción a través de la matriz sólida de la espuma[5,6,21].

Kuhn et al[5] recurren a un modelo de espuma compuesto por poros en forma de dodecaedros pentagonales (figura 2.6). Para la determinación de la conductividad por conducción a través de la fase sólida ($\lambda_{sólido}$) asumieron que 2/3 partes de las paredes celulares y 1/3 de las aristas están orientadas paralelamente al gradiente de temperatura. A partir de esta aproximación y supuesto que la conducción a través del sólido está "repartida" entre las aristas y paredes celulares, encuentran para $\lambda_{sólido}$ el valor:

$$\lambda_{sólido} = \left(\frac{2}{3} - \frac{f_s}{3}\right) V_s \lambda_s \qquad (6.1.3)$$

Expresión en la cual f_s es la fracción de masa en las aristas, V_s es la fracción de volumen de sólido en la espuma y λ_s es la conductividad térmica del polímero sólido que compone la matriz del polímero base.

Glicksman[6], asumiendo una combinación de aristas y paredes celulares con espesor uniforme y suponiendo una conductividad térmica perpendicular a la dirección de medición muy grande (con ello un gradiente de temperatura transversalmente uniforme), obtuvo para la conductividad térmica por conducción en cada uno de los elementos orientados al azar, las expresiones:

$$\lambda_{aristas} = \frac{1}{3} V_s f_s \lambda_s \qquad (6.1.4\ a)$$

$$\lambda_{pared} = \frac{2}{3} \lambda_s (1 - f_s) V_s \qquad (6.1.4\ b)$$

donde $\lambda_{aristas}$ y λ_{pared} son las conductividades a través de las aristas y paredes respectivamente. Los demás elementos en las ecuaciones (6.1.4a) y (6.1.4b) fueron definidos anteriormente.

En este desarrollo, la conductividad por conducción, a través de la matriz sólida, es simplemente la superposición de las conductividades individuales, así:

$$\lambda_{sólido} = \lambda_{aristas} + \lambda_{pared} = \frac{f_s}{3} (2 - f_s) V_s \lambda_s \qquad (6.1.5)$$

ecuación análoga a la 6.1.3 pero con un soporte matemático en su deducción.

Este modelo puede ampliarse al caso de materiales anisótropos; entonces se tiene que:

$$\lambda_{aristas} = \frac{1}{3} V_s f_s \lambda_s \sqrt{\frac{x}{y}} \qquad (6.1.6\ a)$$

$$\lambda_{pared} = \frac{2}{3} \lambda_s (1 - f_s) V_s \left(\frac{x}{y}\right)^{1/4} \qquad (6.1.6\ b)$$

donde x e y son el diámetro de la celda en la dirección paralela y perpendicular al flujo de calor respectivamente[6]. Lógicamente las ecuaciones (6.1.6) se reducen a las ecuaciones (6.1.4) para materiales isótropos.

Cunningham y Sparrow[20], describen una nueva expresión para la conductividad térmica a través de la matriz sólida compuesta por aristas y paredes celulares. Teniendo en cuenta que no todas las aristas están igualmente favorecidas para la transferencia de calor en cada dirección de medición y, que los valores de la conductividad a través de aristas y paredes no son los mismos en las direcciones perpendicular y paralela a aquella dirección, obtuvieron para los elementos combinados:

$$\lambda_{//} = \langle \cos^2\theta \rangle \lambda_s V_f + \langle \mathrm{sen}^2\theta \rangle \lambda_s V_w V_f \qquad (6.1.7)$$

$$\lambda_{\perp} = \langle \mathrm{sen}^2\theta \rangle \lambda_s V_f + \frac{1}{2}\left[\langle \cos^2\theta \rangle + 1\right] \lambda_s V_w V_f \qquad (6.1.8)$$

Expresiones en las cuales los dos primeros términos del lado derecho de las ecuaciones son la contribución de las aristas y los dos últimos términos son la contribución de las paredes celulares. θ es el ángulo de orientación de una unidad estructural, compuesta por una arista y tres paredes celulares delgadas, respecto a la dirección de medición del flujo de calor, λ_s es la conductividad térmica del polímero sólido, V_f y V_w son las fracciones volumétrica total de polímero en una celda y en las paredes celulares respectivamente. Los valores promedios angulares $\langle \cos^2\theta \rangle$ y $\langle \mathrm{sen}^2\theta \rangle$ aparecen en la tabla 1 del citado artículo.

6.1.2.4. Conducción a través de la fase sólida y gaseosa.

Teniendo en cuenta las premisas citadas, es decir dos fases en la muestra, si todos los mecanismos de transferencia de calor están presentes y suponiendo además un comportamiento aditivo de los distintos mecanismos que contribuyen a la conductividad térmica, el flujo neto transferido a través de la espuma se puede determinar, a partir de la ley de Fourier, que en este caso se enuncia como:

$$Q = (\lambda_{gas} + \lambda_{sólido} + \lambda_r + \lambda_{conv})\, A \frac{dT}{dx} \qquad (6.1.9)$$

En la cual el valor de la conductividad térmica se ha introducido como una combinación lineal de las conductividades asociadas a la conducción a través de las fases gaseosa, λ_{gas} y sólida, $\lambda_{sólida}$, la contribución radiativa λ_{rad} y la correspondiente al mecanismo de convección λ_{conv}, es decir[1,2]:

$$\lambda = (\lambda_{gas} + \lambda_{sólido} + \lambda_{rad} + \lambda_{conv}) \qquad (6.1.10)$$

Como ya se citó anteriormente, la transferencia de calor por convección λ_{convec}, es despreciable cuando los poros son cerrados y suficientemente pequeños; el término λ_{rad}, que da cuenta de la conductividad por radiación a través de la muestra, lo trataremos más adelante.

Para definir la conductividad por conducción ($\lambda_{gas} + \lambda_{sólido} = \lambda_{gs}$) evaluaremos las posibles combinaciones de esta suma, recurriendo a los conceptos descritos. La

conductividad a través del gas está dada por la ecuación 6.1.1; por otra parte a partir de las ecuaciones 6.1.5, 6.1.7 y 6.1.8 obtenemos, para la conductividad por conducción, las posibles combinaciones:

$$\lambda_{gas} + \lambda_{sólido} = \lambda_{gs} = V_g\lambda_g + \frac{1}{3}(2 - f_s)V_s\lambda_s \qquad (6.1.11)$$

$$[\lambda_{gs}]_{//} = V_g\lambda_g + \langle\cos^2\theta\rangle\lambda_p V_f + \langle\mathrm{sen}^2\theta\rangle\lambda_p V_w V_f \qquad (6.1.12)$$

$$[\lambda_{gs}]_{\perp} = V_g\lambda_g + \langle\mathrm{sen}^2\theta\rangle\lambda_p V_f + \frac{1}{2}\left[\langle\cos^2\theta\rangle + 1\right]\lambda_p V_w V_f \qquad (6.1.13)$$

La ecuación 6.1.11 ha sido utilizada por muchos autores[4,5,10,11,13,21]. En esta memoria llamaremos a la ecuación 6.1.11, ecuación de Glicksman para la conductividad por conducción a través de la espuma.

Han sido propuestos otros modelos, que combinan la conducción a través de las fases sólidas y gaseosas en materiales de dos fases[1,2,23-27], esbozaremos aquí algunos de ellos. Uno de ellos está basado en un sistema analógico según el cual las partes sólidas y gaseosas se asocian en manera similar a las resistencias eléctricas. Se trata de los denominados modelos "paralelo" y "serie" ilustrados en la figuras 6.1.2a y 6.1.2b.

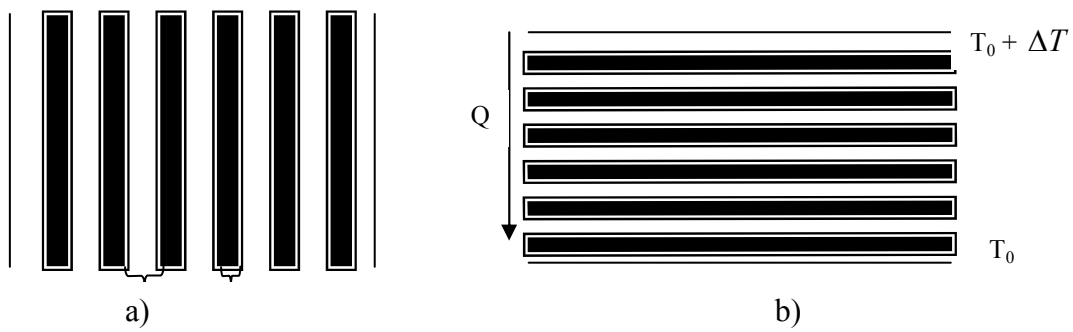


Figura 6.1.2. a) modelo paralelo. b) modelo serie.

Las figuras son suficientemente claras y su diferencia estriba en la posición de las láminas frente a la dirección del flujo térmico (Q).

En el primer modelo **"paralelo"** las láminas son de espesor constante y esto impone una simetría que implica una masa térmica con planos isotérmicos horizontales y un idéntico gradiente térmico en todos los puntos del plano para cada fase.

En esta disposición geométrica, el gradiente total es $\frac{\Delta T}{L}$ y el calor fluye, a través de las columnas, de forma continua y sin interacciones. El flujo que atraviesa la espuma

es la suma del flujo que fluye a través de cada una de las columnas de dos fases. Así, se tiene que:

$$\lambda_{gs} = \lambda_g V_g + \lambda_s V_s \qquad (6.1.14)$$

En el modelo **"serie"** el calor fluye a través de cada una de las láminas horizontales y la caída total de temperatura es la suma de todas las diferencias de temperatura en cada una de las láminas. Con esta idea es fácil probar que la conductividad por conducción en este modelo es:

$$\frac{1}{\lambda_{gs}} = \frac{V_g}{\lambda_g} + \frac{V_s}{\lambda_s} \qquad (6.1.15)$$

Hay una diferencia sustancial entre las predicciones de los dos modelos. Para espumas ligeras, donde V_s <<1 y $\frac{\lambda_s}{\lambda_g}$>>1, el modelo paralelo muestra una fuerte dependencia en la conductividad de la fase sólida, en tanto que el modelo serie manifiesta una débil dependencia con este factor. La razón es que el modelo paralelo incluye una fase sólida continua conectada a través de toda la caída de temperatura ΔT, mientras que en el modelo serie las partes de la fase sólida no están en contacto directo. En este último caso, la principal contribución de la fase sólida es la de reducir el espesor de gas a través del cual fluye el calor.

Leach[2] en 1993, derivó un modelo más realista que los anteriores. Su punto de partida era suponer la espuma como un conjunto de cubos alineados (celdas) y el calor fluyendo en una dirección particular, por ejemplo la dirección Z. Con esta configuración se tiene que 1/3 de las caras de los cubos son perpendiculares al flujo de calor en tanto que los 2/3 restantes son paralelos a éste.

Las figuras 6.1.3a y 6.1.3b muestra dos formas posibles en las cuales la conductividad del material puede ser determinada. En el sector "a" se representa el denominado modelo cúbico serie - paralelo (C_{SP}). En este esquema, las paredes celulares horizontales de los cubos y el gas dentro de las celdas se asume como un material compuesto cuya conductividad es calculada como un modelo serie. El material compuesto resultante se considera situado en paralelo, con las paredes celulares verticales de los cubos.

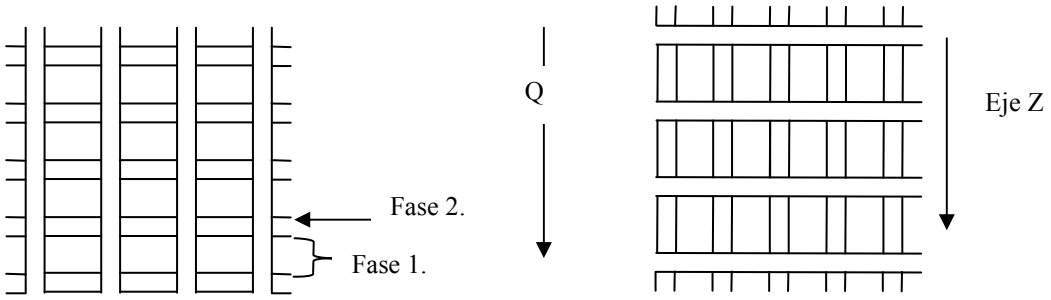


Figura 6.1.3. a) Modelo serie – paralelo, C_{SP}; b) Modelo paralelo – serie, C_{ps}

Con estas premisas, la expresión para la conductividad térmica a través de las dos fases, tiene la forma de la ecuación 6.1.16.

$$\lambda_{gs} = \lambda_s(1-V_g^{2/3}) + \frac{\lambda_s V_g^{2/3}}{\lambda_g + (\lambda_s - \lambda_g)V_g^{1/3}} \qquad (6.1.16)$$

En el sector "b" de la figura 6.1.3 se representa el denominado modelo cúbico paralelo - serie (C_{PS}). En esta geometría las paredes celulares verticales de los cubos y el gas dentro de las celdas se toman como un material compuesto, cuya conductividad es calculada como un modelo paralelo. El conjunto es entonces dispuesto en serie, con las paredes horizontales del sólido.

Cuando se trabaja con este esquema, se obtiene:

$$\lambda_{gs} = \lambda_s \frac{\lambda_s - (\lambda_s - \lambda_g)V_g^{2/3}}{\lambda_g - (\lambda_s - \lambda_g)(V_g^{2/3} - V_g)} \qquad (6.1.17)$$

La principal diferencia entre estos dos últimos modelos es la manera en que es considerado el flujo de calor con relación a la situación de las aristas; en el modelo C_{SP}, las paredes celulares horizontales son discontinuas en tanto que en el modelo C_{PS} son continuas. Otra forma de caracterizarlas es considerar que el modelo C_{SP} asume como cero la conductividad horizontal y el correspondiente C_{PS} la asume infinita. Ninguno de los dos modelos hace un tratamiento detallado de la forma como fluye el calor en las aristas pero es de esperar que el modelo C_{SP} dé una subestimación de la verdadera conductividad del material, mientras que el modelo C_{PS} la sobrestime.

Russel[1] también supuso una geometría cúbica para las celdas en el material poroso. Ignorando las aristas celulares, obtuvo la expresión:

$$\lambda_{gs} = \lambda_s \frac{V_g^{2/3} + \left(\lambda_s / \lambda_g\right)\left(1 - V_g^{2/3}\right)}{V_g^{2/3} - V_g + \left(\lambda_s / \lambda_g\right)\left(1 - V_g^{2/3} + V_g\right)} \qquad (6.1.18)$$

Ecuación análoga a la ecuación 6.1.17 para un modelo paralelo - serie.

Brailsford y Major[22] asumiendo esferas de gas de radio r_a rodeado por un caparazón sólido de espesor constante y de radio r_b, obtuvieron una ecuación para λ_{gs} de la forma:

$$\lambda_{gs} = \lambda_s \frac{2\lambda_s + \lambda_g - 2(\lambda_s - \lambda_g)V_g}{2\lambda_s + \lambda_g + (\lambda_s - \lambda_g)V_g} \qquad (6.1.19)$$

donde $(r_a/r_b)^3 = V_g$.

Estos autores suponen que el volumen total del material está ocupado por una colección de esferas cuyo elemento representativo se caracteriza por el cociente r_a/r_b. Para que esto sea geométricamente posible, hay que asumir que la espuma consiste en una colección de poros esféricos de diferentes tamaños empaquetados, para llenar el espacio, pero manteniendo una razón r_a/r_b constante.

La ecuación 6.1.19 es similar a la obtenida por Maxwell para la conductividad eléctrica de materiales con esferas dispersas en un medio continuo. Sin embargo la deducción de la ecuación 6.1.19 por analogía con la ecuación de Maxwell no es válida para espumas, donde los poros están muy próximos.

Cuando las ecuaciones para la permeabilidad magnética en compuestos de dos fases deducidas por Hashin y Shtrikman[23], se aplican a otros fenómenos de transporte, como la conductividad térmica, se obtienen los límites superior e inferior para la conductividad térmica λ_{gs} de espumas en este modelo. Las expresiones son las ecuaciones 6.1.20 y 6.1.21 respectivamente:

$$\lambda_{gs} = \lambda_g + \frac{1 - V_g}{\dfrac{1}{\lambda_s - \lambda_g} + \dfrac{V_g}{3\lambda_g}} \qquad (6.1.20)$$

$$\lambda_{gs} = \lambda_s + \frac{V_g}{\dfrac{1}{\lambda_g - \lambda_s} + \dfrac{1 - V_g}{3\lambda_s}} \qquad (6.1.21)$$

Doherty et al[24], empleando un modelo de casquetes esféricos obtuvieron una expresión para λ_{gs} de la forma:

$$\lambda = \frac{\lambda_g \lambda_s \left(1 + 2V_g\right) + 2\lambda_s^2 \left(1 - V_g\right)}{\lambda_g \left(1 - V_g\right) + \lambda_s \left(2 + V_g\right)} \tag{6.1.22}$$

Kuok et al[25] utilizaron la relación de Maxwell, que como se dijo anteriormente es equivalente a la ecuación 6.1.19, para determinar la conductividad térmica de espumas de poliuretano. Por razones que no están suficientemente definidas, consideraron que la espuma estaba constituida por esferas de tamaño variable de una fase (poliuretano) dispersas al azar en una fase continua (aire). El resultado de sus cálculos es equivalente a la ecuación de Maxwell, cambiado los subíndices g y s.

$$\lambda_{sg} = \lambda_g \frac{2\lambda_g + \lambda_s - 2\left(1 - V_g\right)\left(\lambda_g - \lambda_s\right)}{2\lambda_g + \lambda_s + \left(1 - V_g\right)\left(\lambda_g - \lambda_s\right)} \tag{6.1.23}$$

Oka y Yamone[26] también alcanzan una expresión para la conductividad térmica en espumas de poro cerrado. Esta es:

$$\frac{1}{\lambda_{gs}} = \frac{1}{\lambda_s}\left(1 - V_g^{1/3}\right) + \frac{V_g^{1/3}}{\lambda_g V_g^{2/3} + \lambda_s\left(1 - V_g^{2/3}\right)} \tag{6.1.24}$$

Euken[27] derivó una expresión de la conductividad térmica para el caso de materiales cerámicos refractarios. Dicha ecuación tiene la forma:

$$\lambda = \lambda_s \frac{1 + 2V_g\left[\left(\left(1 - Z\right)\right) / \left(2Z + 1\right)\right]}{1 - V_g\left[\left(\left(1 - Z\right)\right) / \left(2Z + 1\right)\right]} \tag{6.1.25}$$

donde $Z = \lambda_s / \lambda_g$.

Es fácil comprobar que las ecuaciones 6.1.21, 6.1.22, 6.1.24 y 6.1.25 son equivalentes a la ecuación 6.1.19; simplemente están escritas en una forma diferente y ello no es sorprendente si se tiene en cuenta que todas son el resultado de asumir una geometría esférica para las celdas.

Merece la pena mencionar que la coincidencia entre el resultado de un modelo esférico (ecuación 6.1.19) y la mínima conductividad obtenida a partir del modelo de Hashin y Shtrikman (ecuación 6.1.21) sugiere que la estructura de una espuma representa una forma muy eficiente de ordenamiento de las fases para minimizar la conducción.

Leach[2] hizo una expansión binomial para las tres ecuaciones no equivalentes, 6.1.16, 6.1.17 y 6.1.19, obteniendo, en la aproximación para espumas livianas, la ecuación 6.1.26.

$$y = \frac{1}{3}(2M - 1)x + q\frac{1}{9}Mx^2 \qquad (6.1.26)$$

donde $x \equiv V_s = 1\text{-}V_g$; $y = \frac{\lambda_{gs}}{\lambda_s} - 1$; $M = \frac{\lambda_s}{\lambda_g}$ y q = 1, 2, 3 (para los modelos C_{SP}, esférico y C_{PS} respectivamente). Esto soporta lo dicho antes en lo relativo a que el modelo C_{SP} probablemente subestima la conductividad y el C_{PS} la sobrestima.

Los errores experimentales del método utilizado en esta investigación en las mediciones de la conductividad térmica, son aproximadamente del 5 %. Por esta razón, en ningún caso podríamos detectar una no - linealidad en la dependencia de la conductividad con la densidad debida al término x^2 , que es proporcional a V_s^2 (ecuación 6.1.26).

El método más preciso de medición de la conductividad térmica, es el de "guarded hot plate", en el cual los errores experimentales son del 1 – 2%; aún así es improbable que los diferentes valores de q puedan ser distinguidos. En general la contribución del primer término de la ecuación 6.1.26 es dominante y dicha ecuación se puede aproximar a la siguiente expresión:

$$y = \frac{2}{3}Mx \qquad (6.1.27)$$

Reemplazando las equivalencias de M y x en la ecuación (6.1.27) se obtiene:

$$\lambda_{gs} \approx \lambda_g + \frac{2}{3}\lambda_s V_s \qquad (6.1.28)$$

Ecuación que resulta ser la misma ecuación 6.1.11, cuando $V_g \rightarrow 1$ y $f_s \rightarrow 0$, es decir, válida para espumas livianas y con espesor de paredes uniforme. La ecuación de Glicksman (ecuación 6.1.11) es por tanto, una expresión mejorada de la ecuación 6.1.28, que además tiene en cuenta el elemento estructural f_s.

Un diagrama mostrando las ecuaciones expuestas hasta ahora y las equivalencias entre algunas de ellas es ilustrado en la figura 6.1.4. No se han incluido las ecuaciones que contengan parámetros ajustables. A partir de este diagrama se puede notar que los modelos más realistas de conducción en espumas convergen en una única ecuación, para espumas livianas. Esta única ecuación es el modelo de Glicksman, ecuación 6.1.11.

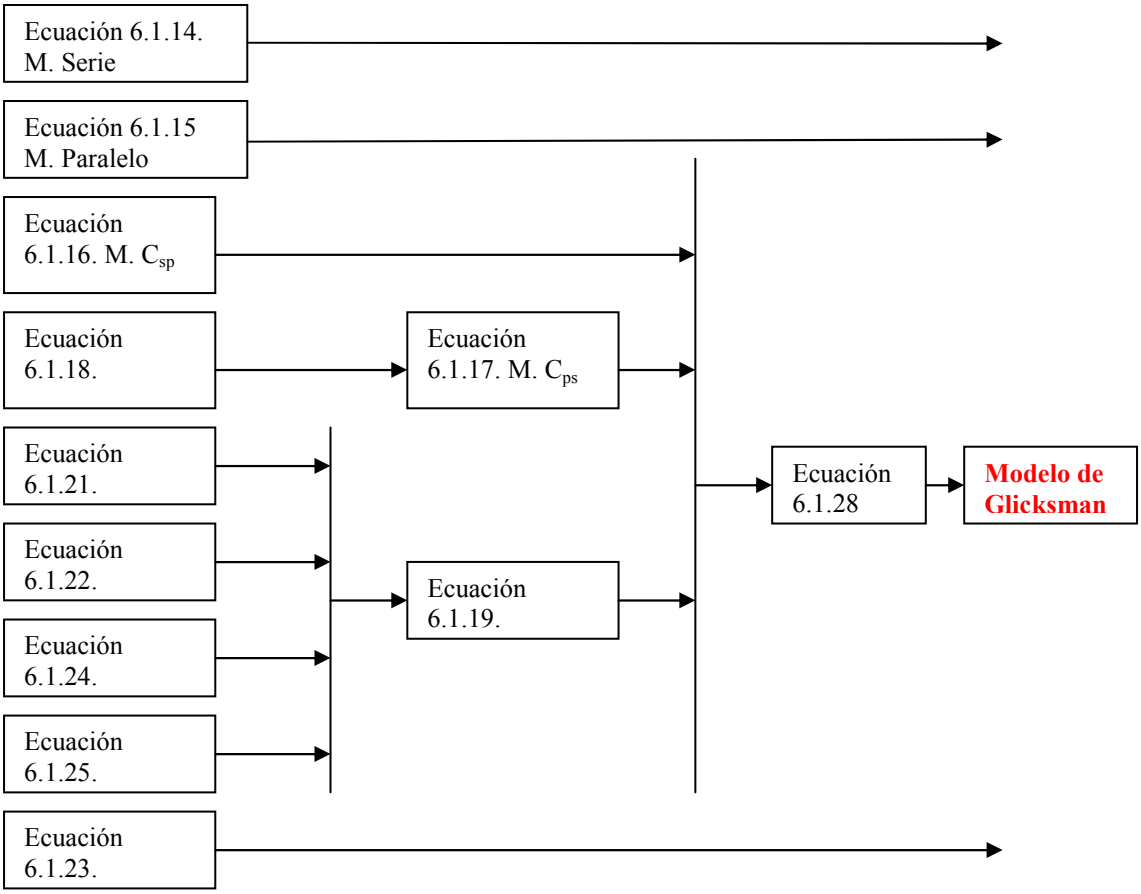


Figura 6.1.4. Representación esquemática de los modelos expuestos y las equivalencias entre ellos.

Se han propuesto muchas otras ecuaciones para predecir la conductividad térmica en espumas. Topper[28] trató el problema de la conductividad térmica en espumas como un arreglo con simetría cúbica de poros esféricos. Su modelo es equivalente a un modelo paralelo - serie con conductividad horizontal infinita. Su fórmula final (ecuación 6.1.29) contiene funciones trigonométricas, lo que hace difícil su comparación con las investigaciones anteriormente citadas.

$$\frac{1}{\lambda_{gs}} = \frac{1-2\beta^{1/3}}{\lambda_s} + \frac{\tan^{-1}\left(\dfrac{\beta^{1/3}}{\left(\dfrac{\lambda_s}{A}-\beta^{2/3}\right)^{1/2}}\right)}{A\left(\dfrac{\lambda_s}{A}-\beta^{2/3}\right)^{1/2}} \qquad (6.1.29)$$

donde $\beta = {3V_g}/{4\pi}$ y $A = \pi(\lambda_s - \lambda_g)$.

Un problema adicional de este modelo es la condición $\frac{\lambda_s}{A} > \beta^{2/3}$ que citan estos autores. Con esta premisa V_g deber ser:

$$V_g < 0.75\left(\frac{\lambda_s}{\lambda_s - \lambda_g}\right)^{3/2}$$

Es por ello que en el caso de espumas de polietileno, el modelo es válido solamente cuando la densidad del producto es mayor que 150 kg/m^3.

Jefferson et al[29] derivaron una expresión para la conductividad térmica en materiales de dos fases, que en principio también está limitado para valores de $V_g < 0.52$. Su expresión tiene la forma:

$$\lambda_{gs} = \lambda_s\left[1 - \frac{\pi}{4(1+2n)^2}\right] + \frac{\pi}{4(1+2n)^2}\left[\frac{(0.5+n)\lambda_s\lambda_a}{0.5\lambda_s + n\lambda_a}\right] \qquad (6.1.30)$$

Siendo $n = 0.403 V_g^{\frac{-1}{3}} - 0.5$ y $\lambda_a = \lambda_g\lambda_s\left[\frac{2\lambda_g}{(\lambda_g - \lambda_s)^2}\ln\left(\frac{\lambda_g}{\lambda_s}\right) - \frac{2}{(\lambda_g - \lambda_s)}\right]$

Muchos trabajos se han basado en la aproximación de Tsao[30] en la cual la conductividad térmica puede ser deducida si se conoce la distribución de porosidad bidimensional. Cheng y Vachon[31] consideraron una distribución parabólica de porosidad para determinar una expresión válida cuando la fase dispersada tiene una menor conductividad que la fase continua. Su relación es:

$$\frac{1}{\lambda_{gs}} = \frac{2}{\{C(\lambda_g - \lambda_s)[\lambda_s + B(\lambda_g - \lambda_s)]\}^{1/2}}\tan^{-1}\left\{\frac{B}{2}\left[\frac{C(\lambda_g - \lambda_s)}{\lambda_s + B(\lambda_g - \lambda_s)}\right]^{1/2}\right\} + \frac{1-B}{\lambda_s} \qquad (6.1.31)$$

donde $B = \left(\frac{3V_g}{2}\right)^{1/2}$ y $C = -4\left(\frac{2}{3V_g}\right)^{1/2}$.

La condición de validez de esta ecuación establece que $V_g > \frac{2}{3}\left(\frac{\lambda_s}{\lambda_s - \lambda_g}\right)^2$. En el caso que nos interesa, espumas de polietileno, es aplicable cuando la densidad de la espuma supera los 150 kg/m^3.

Una expresión dada por Bruggeman[32] para partículas de varias formas dispersas en una matriz continua se reduce a la ecuación 6.1.32 para el caso de partículas esféricas.

$$1 - V_g = \frac{\lambda_g - \lambda_{gs}}{\lambda_g - \lambda_s}\left(\frac{\lambda_s}{\lambda_{gs}}\right)^{1/3} \qquad (6.1.32)$$

Progelhof y Throne [33] derivaron una expresión para espumas poliméricas de la forma:

$$\lambda_{gs} = \lambda_g\left[1 + \frac{\lambda_s}{\lambda_g}\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^n\right] \qquad (6.1.33)$$

donde ρ_f y ρ_s son las densidades de la espuma y polímero respectivamente y n es una constante empírica.

Es interesante ver como una ecuación deducida para transporte por difusión en un medio de dos fases, puede ser aplicada a la transferencia de calor. Esta aproximación es considerada en las investigaciones de Bedeaux y Kapral [34] autores que obtuvieron una nueva expresión adecuada para espumas livianas. Esta es:

$$\frac{V_g(\lambda_g - \lambda)}{1 + \frac{(\lambda_g - \lambda)}{3\lambda_s}} + \frac{(1 - V_g)(\lambda_s - \lambda)}{1 + \frac{(\lambda_s - \lambda)}{3\lambda_s}} = 0 \qquad (6.1.34)$$

Citar finalmente el excelente artículo de Collishaw[4] en el cual se realiza una revisión de ecuaciones deducidas por diferentes autores. No se han incluido en este trabajo por ser válidas para $V_g < 0.8$ ó por tener una forma final complicada que hace difícil la comparación con otros modelos.

La mayor parte de los modelos, expuestos en este apartado, suponen poros con una distribución uniforme de masa e isótropos. Ahora bien, se ha probado[10,11] que una gran fracción de sólido, en espumas de baja densidad, está situada en las aristas, circunstancia que implica una fuerte dependencia de la conducción a través de la fase sólida. Por otra parte muchos materiales celulares presentan una estructura celular anisotrópica.

Nuestra primera conclusión, fruto de este análisis exhaustivo es que, en nuestro caso, es la ecuación de Glicksman la más adecuada y por ello punto de partida de nuestro desarrollo en relación con la evaluación de la conductividad térmica por conducción.

6.1.2.5. Transferencia por radiación.

La radiación ha sido el mecanismo de transferencia de calor más difícil de entender adecuadamente. Los modelos expuestos anteriormente para la conductividad por

conducción dependen solamente de λ_g, λ_s, f_s, V_g y V_s. La dependencia de la conductividad térmica total, en materiales de dos fases, con variables tales como: el espesor del material, la temperatura, el tamaño medio de poro, el coeficiente de extinción *k*, el color entre otros, es claramente evidenciada cuando se considera la transferencia de calor por radiación.

El análisis parcial de estas contribuciones térmicas han sido realizada por diversos autores. Así Ball et al[35], encuentran una variación lineal de la conductividad con el tamaño medio de poro. T. T. Jones[36] mostró una dependencia de λ con el espesor L de las muestras, que desaparecía para espesores mayores de 15mm, etc.

Muchos otros autores han expuesto sus modelos para predecir la transferencia de calor por radiación (λ_r). Sus trabajos evidencian la dependencia de λ_r con la temperatura (T), el tamaño medio de poro (ϕ), la emisividad (ε), el espesor (L) del material, el coeficiente de extinción (*k*), etc.[7,24,35] Esbozaremos algunos de estos modelos:

El modelo de T. T. Jones, basado en la transferencia de la radiación a través de planos opacos, para espesores mayores de 15 mm, adopta la forma:

$$\lambda_r = 4\frac{\varepsilon}{2-\varepsilon}\sigma T_m^3 \phi \qquad (6.1.35)$$

donde ε es la emisividad de las paredes celulares, σ es la constante de Stefan – Boltzman y ϕ es el diámetro medio de poro. Para espesores menores que 15 mm, el tamaño medio de poro se debe reemplazar por el espesor L de la espuma.

Cunningham[7] encontró que la ecuación 6.1.35 subestima la contribución por radiación y que ϕ debería ser reemplazado por 4ϕ, donde 4 es el número promedio de poros atravesados por la radiación antes de que esta sea absorbida por las aristas celulares. La nueva ecuación así obtenida, no ajusta bien los resultados cuando el tamaño medio de poro disminuye.

Los valores de emisividad referidos en estas publicaciones son diversos. Jones[36] toma para ε un valor de 0.68; Cunningham[7] sugiere un valor mínimo de 0.5. Doherty[24] 0.85 y Butty[37] 0.8. En esta investigación el valor estimado para modelar los resultados experimentales en el marco de la ecuación 6.1.35 fue 0.9. No es arbitrario elegir este número ya que algunos autores han demostrado que un tratamiento teórico predice que la contribución de la radiación en una espuma de diámetro de poro 100 μm, se hace despreciable si la emisividad del sólido está por encima de 0.9[38,39].

La condición "planos opacos" en la ecuación 6.1.35, es cuestionada a la luz de los trabajos de Schuetz y Glicksman[40], autores que midieron la trasmisividad en paredes celulares de poliuretano de 1.5 μm y 36 μm de espesor. Los resultados experimentales citados mostraron transmisiones en el rango del 60 al 90%. Los espesores de paredes usados en la medición, tres veces mayores que los espesores de paredes en espumas de poliuretano comerciales, dejaron claro que las paredes no son opacas y que la contribución por radiación es más alta que la predicha por la ecuación 6.1.35.

Como el camino libre medio (l_{mf}), distancia media que viaja un fotón antes de ser absorbido o dispersado por interacción con las aristas o las paredes celulares, es 1 mm o menor, la transferencia de calor puede ser modelizada como si se tratase de un proceso de difusión. En tales procesos el flujo es proporcional al gradiente local del potencial, en este caso al poder emisivo σT^4 del cuerpo negro. La última consideración llevó a Rosseland a derivar una expresión, conocida como la ecuación de Rosseland, en la forma:

$$\lambda_r = \frac{16}{3k}\sigma T^3 \qquad (6.1.36)$$

en la cual k es el coeficiente de extinción del material (valor inverso del camino libre medio l_{mf}). El valor usado de k para modelar los resultados de λ_r con la ecuación 6.1.36 fue el valor experimental determinado como se describió en el apartado 4.2.2.3.

Glicksman[6], desarrolló un modelo para la determinación teórica del coeficiente de extinción que puede ser usado en la ecuación de Rosseland. Considerando la transmisión de calor a través de las aristas y paredes celulares obtuvo, para el coeficiente de extinción medio de una espuma, una ecuación de la forma:

$$k = 4.1\frac{\sqrt{f_s \rho_f / \rho_s}}{\phi} + \left[(1 - f_s)\frac{\rho_f}{\rho_s}\right]k_w \qquad (6.1.37)$$

Donde el primer término del lado derecho es el coeficiente de extinción de las aristas, consideradas opacas, y el segundo término es el coeficiente de extinción, k_H, de las paredes celulares, consideradas transparentes, o sea, delgadas. Finalmente k_w es el coeficiente de extinción del polímero sólido dispuesto en las paredes y aristas celulares.

En el caso de paredes gruesas (>30 μm), Glicksman encuentra una relación para k_H de la forma:

$$k_H = \frac{3.46\left(1 - e^{-2k_w\delta}\right)}{\phi\left(1 + e^{-2k_w\delta}\right)} \tag{6.1.38}$$

donde δ tiene la forma: $\delta = \frac{(1 - f_s)\phi\rho_f}{3.46\rho_s}$.

Resumiendo, la contribución por radiación a la conductividad térmica total de la espuma, en el modelo de Glicksman viene dada por:

$$\lambda_r = \frac{16\sigma T^3}{3\left[4.1\frac{\sqrt{f_s \rho_f / \rho_s}}{\phi} + \left[(1 - f_s)\frac{\rho_f}{\rho_s}\right]k_w\right]} \tag{6.1.39}$$

El valor de k_w utilizado en la modelización de los valores experimentales fue el que mejor ajusta en el caso de espumas de poliuretano, $k_w = 600\ cm^{-1}$.

Boetes y Hoogendoorn[41] obtuvieron una expresión para la conductividad por radiación la cual incluye la fracción de radiación transmitida t, la reflejada en las paredes celulares r, y la emisividad de la frontera E_o.

$$\lambda_r = \frac{4\sigma L T_m^3}{\frac{L}{L_g}\left(\frac{2}{1 - r + t} - 1\right) + \frac{2}{E_o} - 1} \tag{6.1.40}$$

Los valores de r, t y E_o derivados para espumas de poliuretano fueron 0.0335, 0.758 y 0.9 respectivamente.

Williams y Aldao,[9] en sus experimentos en espumas de poliestireno, obtuvieron un valor de $\frac{\lambda}{\lambda_r}$ entre 7 -34% dependiendo del espesor de la muestra y de su tamaño de poro. En sus experimentos, λ_r es independiente del espesor de la muestra siempre que L > 10 mm. Este modelo considera reflexión y transmisión de radiación a través de placas paralelas dispuestas perpendicularmente a la dirección del flujo de calor. La expresión final tiene la forma:

$$\lambda_r = \frac{4\sigma T_m^3 L}{1 + \left(L/\phi\right)\left(\frac{1}{T_N} - 1\right)} \tag{6.1.41}$$

donde T_N es la fracción neta de energía radiante enviada hacia delante por una membrana sólida de espesor ξ. Su valor es:

$$T_N = \frac{(1-r)}{(1-rt)}\left[\frac{(1-r)t}{(1+rt)} + \frac{(1-t)}{2}\right] \qquad (6.1.42)$$

r representa la fracción de energía enviada hacia atrás en cada una de las interfases sólido –gas. Esta cantidad está relacionada con el índice de refracción del plástico *w,* mediante la expresión:

$$r = \left(\frac{w-1}{w+1}\right)^2 \qquad (6.1.43)$$

t es la fracción de energía trasmitida a través de la membrana sólida de espesor ξ. Su definición obedece a la ley de Bouguer.

$$\mathrm{t} = \mathrm{e}^{(-a\xi)} \qquad (6.1.44)$$

donde *a* es el coeficiente de extinción del plástico.

Los valores máximos y mínimos de T_N para polímeros, obtenidos a partir del rango de índices de refracción disponibles y a partir de los valores límites entre 0 y 1 para t, están en el rango $0.466 < T_N < 0.959$. Indicar además que λ_r es muy sensible a T_N en el rango $0.8 < T_N < 0.959$ sugiriendo que, algunos pigmentos y aditivos podrían disminuir T_N por incremento de absorción de la energía radiante.

Loeb[42] presenta un modelo que incorpora la transferencia radiativa. Esta aproximación requiere introducir el parámetro estructural P_c, la fracción del área transversal, perpendicular a la dirección de flujo de calor, ocupado por los poros y un segundo parámetro P_L, fracción de longitud ocupada por los poros en la dirección del flujo de calor. Su ecuación tiene la forma:

$$\lambda = \lambda_s\left\{1 - P_c\left[\frac{P_L(1-R)}{P_L(1-R)+R}\right]\right\} \qquad (6.1.45)$$

Donde $R = 4\gamma\sigma E L_g T_m^3 / \lambda_s$ y γ es un factor de forma que en el caso de poros esféricos toma el valor 2/3. Usando una nomenclatura similar a la anterior Francl y Kingery[43] presentaron un modelo que incorpora flujo de calor por radiación.

$$\lambda = \lambda_s\left(1 - P_c + \frac{P_c}{\frac{P_L}{R} + 1 - P_L}\right) \qquad (6.1.46)$$

Finalmente Batty[37] encuentra una expresión para el término radiativo de la forma:

$$\lambda_r = \frac{4\sigma L T_m^3}{\frac{2}{E_o} - \frac{L}{\phi} + \frac{2(L-\phi)}{E\phi}} \qquad (6.1.47)$$

ecuación en la cual L es el espesor de la espuma, ϕ el diámetro medio de los poros y E_o la emisividad del material. Nuevamente se utilizó un valor de $E_o = 0.9$.

6.1.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Del análisis previo de las investigaciones más relevantes en la transmisión del calor en materiales espumados, se intuye que estamos ante un fenómeno complejo que depende en manera importante de las diversas características del material considerado (densidad, tamaño de celda, matriz polimérica, etc.). Son demasiadas variables y un estudio muy riguroso exigiría, primero evidenciar la interdependencia entre las mismas y bajo este supuesto (que podría no darse) disponer de espumas en la que una de las características variase, permaneciendo el resto constante. Lógicamente esto no es fácil de conseguir y quizás por esta razón no existen demasiados trabajos experimentales en este tema. Completar esta laguna era un reto en nuestra investigación y en esta línea nos movimos, evaluando en primer lugar la influencia de cada eventual variable sobre la conductividad. En algunas ocasiones los resultados van a indicar tendencias que ayudarán a la comprensión del fenómeno y ello se evidenciará en una discusión más detallada que se realizará en el apartado 6.1.1.4.

6.1.3.1. Efecto de la Densidad.

En la figura 6.1.5 y tabla 6.1.1 se ilustran los resultados obtenidos para la conductividad térmica, en las espumas bajo estudio y a temperatura ambiente (24 ºC), como una función de la densidad.

Este estudio se inició bajo el supuesto de que las espumas más densas deberían presentar una mayor conductividad térmica. Sin embargo, los valores obtenidos mostraron que en los materiales estudiados no existe una clara tendencia entre la conductividad y la densidad. Como se demostrará posteriormente, esto se debe a que

existen además otros parámetros estructurales que influyen decisivamente en los valores de la conductividad total.

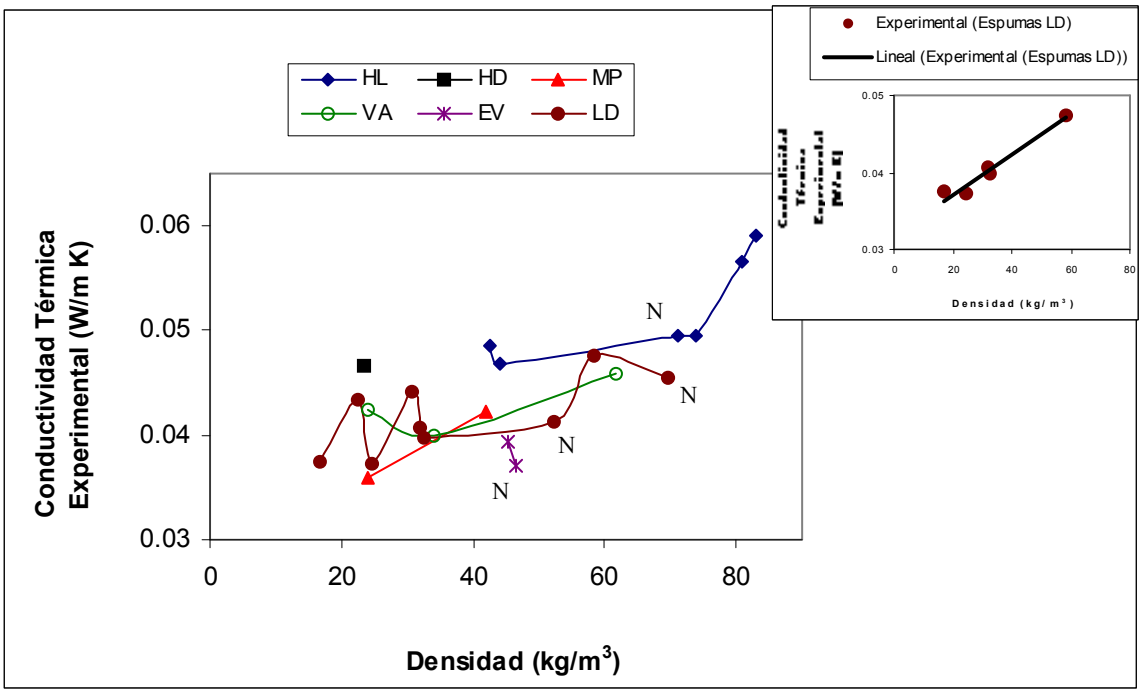


Figura 6.1.5. Conductividad térmica experimental en función de la densidad para diversas espumas.. En recuadro, la conductividad térmica de las espumas LD15, LD24, LD33, LD33(1) y LD60. N ≡ espumas negras.

Por otro lado, en la tabla 6.1.1, también se ha incluido la conductividad de las planchas sólidas a partir de las cuales fueron obtenidas las respectivas espumas. Puede observarse que su conductividad es aproximadamente un 80 % superior al de las espumas derivadas de las planchas.

6.1.3.2. Efecto del Tamaño Medio de Celda.

Volviendo a la figura 6.1.5 es interesante resaltar que la forma de la curva, para cada tipo de material y en todo el rango de densidades bajo estudio, es similar a la que correlaciona el tamaño medio de celda o poro con este mismo factor (figura 5.2.4). Por lo tanto, parece lógico admitir que:

- En el rango de densidades bajo estudio, el tamaño de poro es un parámetro importante en la conductividad térmica total de las espumas estudiadas.

Un hecho que muestra más claramente esto, es que la conductividad térmica de las muestras LD15, LD24, LD33, LD33(1), y LD60 varía linealmente con la densidad (figura 6.1.5 recuadro), en la misma forma que lo hace el tamaño medio de poro de estas espumas con este factor (figura 5.2.5).

Espuma	ρ(kg/m^3)	λ(w/m K)	Nombre	ρ(kg/m^3)	λ(w/m K)
LD15	16.7	0.0374	HL34	42.63	0.0486
LD18	22.51	0.0433	HL47	44.23	0.0467
LD24	24.63	0.0372	HL79Negra	71.27	0.0495
LD29	30.75	0.0441	HL79(1)	74	0.0495
LD33	32.03	0.0407	HL79(2)	81	0.0565
LD33(1)	32.53	0.0398	HL79(3)	83	0.0592
LD50CNNegra	52.3	0.0413	Plancha HL	926	0.2246
LD60Verde	58.5	0.0475	HD30	23.5	0.0467
LD70Negra	69.5	0.0456	Plancha HD	950	0.1765
Plancha LD	910	0.214	VA25	24	0.0424
MP24	24	0.0359	VA35	34.2	0.0399
MP45	42	0.0423	VA65	61.6	0.0459
Plancha MP	910	0.214	Plancha VA	920	0.1224
			EV50Naranja	45.3	0.0394
			EV50Negra	46.5	0.0370
			Plancha EV	928	0.2018

Tabla 6.1.1. Conductividad térmica experimental de los materiales bajo estudio.

- Espumas con menor tamaño medio de poro tienen superior capacidad como materiales aislantes[10,11].

Para sustentar esto último, podemos, por ejemplo, elegir las muestras LD18B y LD24B, que tienen aproximadamente la misma densidad. Una reducción del tamaño medio de poro entre 880 μm y 312 μm (64.5%) da lugar a una reducción de la conductividad térmica entorno al 14.2%. Esto no puede extrapolarse a todos los tamaños celulares; así, la misma reducción en el tamaño medio de poro en el caso de mayores densidades, no produce una reducción en la conductividad térmica como la obtenida cuando las densidades son más bajas. Lo anterior deja en evidencia que el tamaño medio de poro controla significativamente la capacidad aislante de estos materiales.

Una espuma que se aparta de los argumentos citados es la LD50CNNegra. Esta espuma tiene el mayor tamaño de poro y espesor de pared celular dentro del grupo de las espumas LD (tabla 5.2.2), sin embargo, su conductividad térmica no es la más alta. Para explicar este comportamiento es necesario considerar otro efecto adicional: la reducción de la conductividad debida a la presencia de negro de carbono en la formulación inicial de esta espuma. Volveremos sobre este hecho en el apartado 6.1.3.5.

6.1.3.3. Efecto de la Composición Química.

También la figura 6.1.5 aporta alguna información sobre la posible influencia de la composición química de la espuma en sus propiedades aislantes. Por ejemplo, puede apreciarse que la conductividad térmica de las muestras basadas en PE es superior a la de las basadas en el copolímero etileno acetato de vinilo al 18 %. Sin embargo, no se puede valorar la certeza de esta afirmación y ello es debido a la posible incidencia del factor composición en el tamaño del poro. La composición química podría estar favoreciendo la tenencia de espumas con menor tamaño medio de poro y ello ocasionaría una disminución en la conductividad térmica, hecho que ya fue corroborado anteriormente.

Un estudio más completo del efecto estricto de la composición química sobre la conductividad hace necesario tener espumas con el mismo tamaño medio de poro, cristalinidad y composiciones químicas diversas, lo cual no es fácil.

6.1.3.4 Efecto del tipo de polietileno (morfología de la matriz).

Recordemos que las espumas etiquetadas como LD, HL y HD son todas de la misma composición química y se diferencia por el grado de PE utilizado; las espumas MP son de igual composición química que las anteriores pero han sido polimerizadas en presencia de catalizadores metalocénicos. Todas ellas se diferencian en la morfología de la matriz polimérica. Un estudio sobre la conductividad térmica basado en la influencia de esta única característica no es fácil, sin embargo, a partir de los resultados de conductividad térmicas de las planchas sólidas resumidas en la tabla 6.1.1, se puede inferir que este factor ha de tenerse en cuenta en la evaluación del fenómeno térmico. Se volverá sobre este punto en apartados posteriores.

6.1.3.5. Efecto del negro de carbono.

Algunas espumas industriales son aditivadas con negro de carbono y muestran por ello un color negro. Parecía interesante ver la inferencia de esta carga en la conductividad térmica y tratar de extraer alguna información que apoyará el modelo que se propone más adelante. Las muestras utilizadas para este estudio contenían entre un 2 y 3 % de negro de carbono, valores suministrados por la empresa productora de estos materiales.

En el desarrollo siguiente se denomina muestras negras y blancas a las aditivadas y no aditivadas respectivamente.

Los resultados obtenidos para ambos tipos de espumas en función de la densidad se muestran en la figura 6.1.6. Las características principales de las muestras estudiadas se recogen en la tabla 6.1.2. Todas las muestras tienen un espesor aproximado de 15 mm. Para espumas comparables en densidad, el tamaño medio de poro fue aproximadamente el mismo.

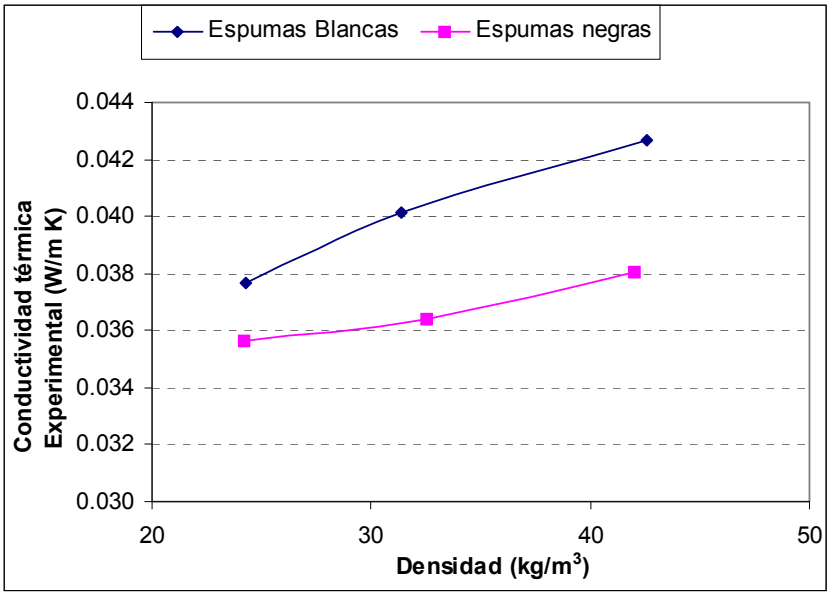


Figura 6.1.6. Conductividad térmica para muestras blancas y negras.

La observación de la gráfica permite establecer que:

- Las muestras negras tienen menor conductividad térmica que las muestras blancas.
- La variación media en la conductividad térmica de las espumas como consecuencia del color negro es del 8.5 %. Este valor es más bajo para la muestra LD15.

Espuma	ρ(kg/m^3)	L(mm)	ϕ(μm)	λ(w/m K)
LD24(1)Blanca	24.3	16.3	329	0.0377
LD33(1)Blanca	31.4	15.1	377	0.0401
LD45(1)Blanca	42.6	14.9	387	0.0427
LD24(1)Negra	24.2	15.9	280	0.0356
LD33(1)Negra	32.5	14.5	337	0.0364
LD45(1)Negra	42	15.6	383	0.0380

Tabla 6.1.2. Características de las espumas blancas y negras utilizadas en el estudio del efecto del color.

6.1.3.6. Efecto del espesor.

La figura 6.1.7 recoge medidas realizadas en tres muestras basadas en polietileno de baja densidad (LDPE), en función del espesor.

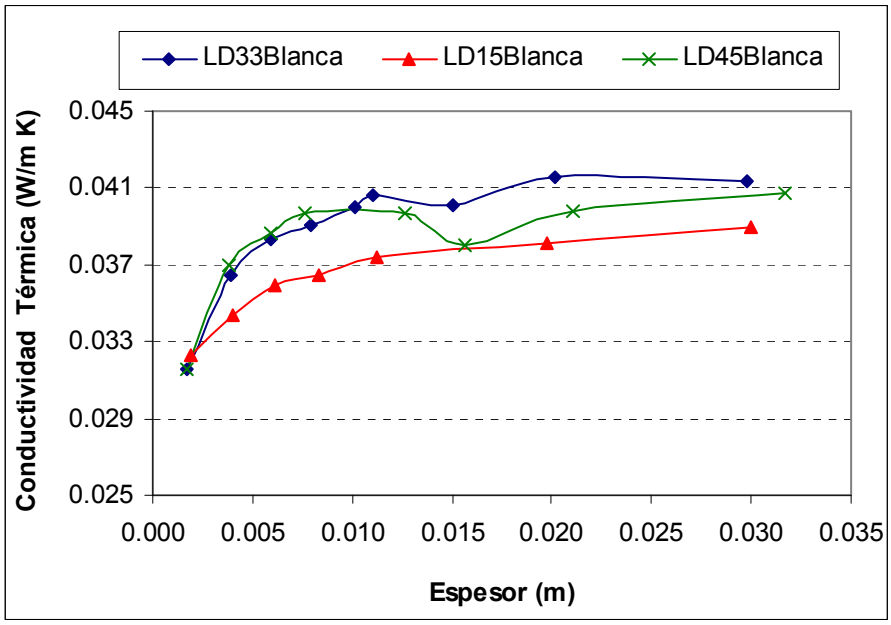


Figura 6.1.7. Conductividad térmica en función del espesor para tres espumas distintas.

La conductividad térmica decrece cuando el espesor disminuye por debajo de 10 mm. Para espesores superiores a 10 mm, la conductividad térmica de las espumas es constante dentro de la incertidumbre experimental. Para las densidades medidas, se puede referir un porcentaje de disminución medio de la conductividad térmica total del orden del 18% al decrecer el espesor desde 10 mm a 2 mm. Esta reducción es menor para la muestra de densidad 15 kg/m^3.

Un análisis de todos los resultados expuestos en este apartado, su modelización y su relación con los parámetros microscópicos, se expone en la siguiente discusión.

6.1.4. DISCUSIÓN.

6.1.4.1. Convección.

Ya se dijo que este mecanismo de transferencia de calor ocurría si el tamaño medio de poro superaba los 4 mm. Las espumas objeto de esta investigación, tienen un tamaño medio de celda que no supera el valor 1.2 mm (tabla 5.2.2). Por tanto, se asume que para los materiales estudiados la transferencia de calor por este mecanismo es despreciable frente a los otros mecanismos.

6.1.4.2. Conducción a través de las fases sólida y gaseosa.

La figura 6.1.8 incluye los valores de la conductividad térmica medida para las espumas LD, así como los predichos teóricamente (apartado 6.1.2.4) para la conductividad térmica por conducción a través de las fases gaseosa y sólida. Los valores utilizados para f_s, V_s y V_g, en éstas ecuaciones, fueron los obtenidos experimentalmente para estos factores en las respectivas espumas (apartado 5.2). El correspondiente para la conductividad térmica del gas (λ_g) fue el valor de la conductividad térmica del aire a temperatura ambiente y presión atmosférica (λ_g = 0.0263 W/m K). Finalmente el utilizado para la conductividad térmica del sólido, λ_s, fue el medido para este parámetro en una muestra continua (tabla 6.1.1).

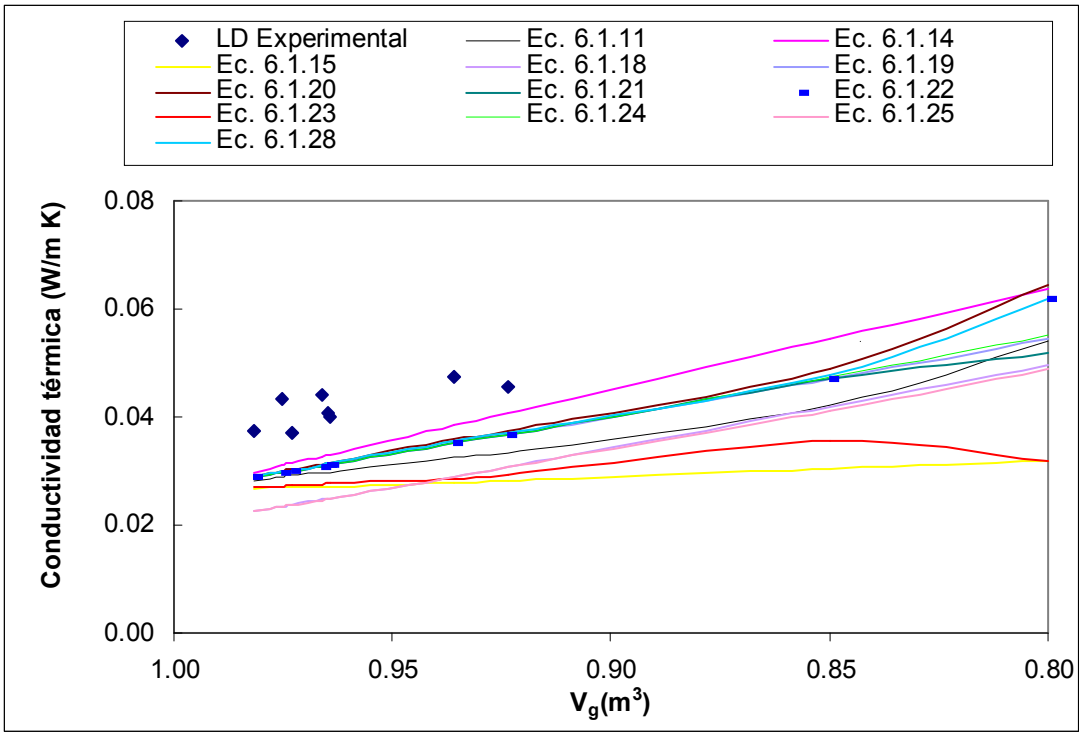


Figura 6.1.8. Valores experimentales de la conductividad térmica de las espumas LD y valores predichos para la conductividad por conducción por diferentes modelos. Ec. = ecuación.

De la observación de la figura anterior se puede notar que:

- Todos los modelos expuestos, predicen valores de la conductividad térmica, que están por debajo de los valores experimentales. Esto parece lógico, si se tiene en cuenta que los modelos descritos no consideran la existencia de una transferencia de calor por radiación.

- Todos los modelos expuestos, predicen valores de la conductividad térmica que están entre los valores estimados por los modelos "paralelo" y "serie" (ecuaciones 6.1.14 y 6.1.15 respectivamente).
- El valor teórico definido por la ecuación de Glicksman (ecuación 6.1.11) es, aproximadamente, un valor intermedio entre los característicos de los modelos anteriores.
- A muy bajas densidades, las diferencias entre los valores suministrados por todos los modelos y la ecuación de Glicksman son mínimas. Estas diferencias se recogen en la tabla 6.1.3 para las espumas LD15 y LD60.

Dif. (%)	**ECUACIONES**							
	Ec.6.11	Ec.6.21	Ec.6.22	Ec.6.19	Ec.6.25	Ec.6.16	Ec.6.17	Ec.6.24
LD15	**0.0**	**2.1**	**2.1**	**2.1**	**2.1**	**2.1**	**2.1**	**2.1**
LD60	**0.0**	**6.7**	**6.7**	**6.7**	**6.7**	**6.9**	**6.9**	**6.9**

Tabla 6.1.3. Porcentaje de diferencia entre las predicciones de los diferentes modelos y los predichos por la ecuación de Glicksman (6.1.11).

Las diferencias son menores que un 3 % para la espuma LD15 y menores que un 7 % para la espuma LD60. Estos valores no son significativos si se tiene en cuenta que la incertidumbre experimental de la medición de λ es del orden del 5 %. Por ello se puede afirmar que, a bajas densidades, todos los modelos dan resultados numéricos similares.

Todo lo anterior, junto con el hecho probado de la equivalencia entre modelos para la definición de λ_{gs} (apartado 6.1.2.4), hace de la ecuación de Glicksman una herramienta idónea para predecir la conductividad térmica por conducción en nuestros materiales.

Escribamos de nuevo la ecuación de Glicksman:

$$\lambda_{gs} = V_g \lambda_g + \frac{1}{3}(2 - f_s) V_s \lambda_s \qquad (6.1.48)$$

El primer término del lado derecho es la contribución del gas y depende únicamente de su naturaleza. En esta investigación se utilizó para λ_g el valor de la conductividad del aire, ya que es bien conocido que en escala de tiempo de semanas el gas de espumado (N_2) difunde y es sustituido por aire[44,45].

Una vez elegida la ecuación de Glicksman para predecir la conductividad térmica por conducción, se puede evaluar la contribución de este mecanismo de transferencia de calor en la conductividad total de las muestras.

La figura 6.1.9, muestra la conductividad por conducción para las distintas familias de espumas en función de su densidad. A partir de esta figura, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

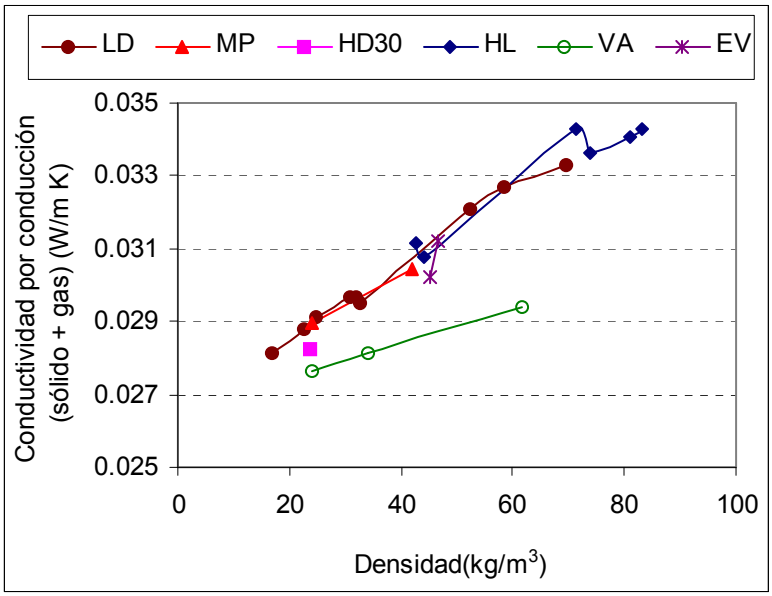


Figura 6.1.9. Conductividad por conducción para todas las muestras bajo estudio

- Para una densidad constante, la conductividad por conducción es prácticamente independientemente del grado de polietileno utilizado y quizás de la composición química, al menos para muestras basadas en el copolímero EVA con bajos contenidos de este. Esto es una consecuencia del hecho de tener aproximadamente la misma fracción de masa, fs, en todas las muestras y del similar valor de la conductividad del polímero base en los tipos de espumas consideradas.
- La variación de λ_{gs} es lineal con la densidad.

De todo lo anterior, se deduce la importancia en la conductividad térmica de las espumas del término de radiación. La dependencia de la conductividad térmica total con el tamaño medio de poro, el contenido de negro de carbono, el espesor L y la composición química de las muestras, observadas en apartado 6.1.3, es principalmente debida a la dependencia del término de radiación con estos factores.

6.1.4.3. Transferencia por radiación.

La diferencia entre el valor obtenido para la conductividad por conducción con la ecuación 6.1.48 y el valor experimental de la conductividad térmica total, es atribuible al

término de radiación (λ_r). Por comodidad, llamaremos a los valores de λ_r así obtenidos, valores experimentales de λ_r. La figura 6.1.10 muestra esta contribución para las muestras LD en función de su densidad, así como las predicciones de los diferentes modelos citados.

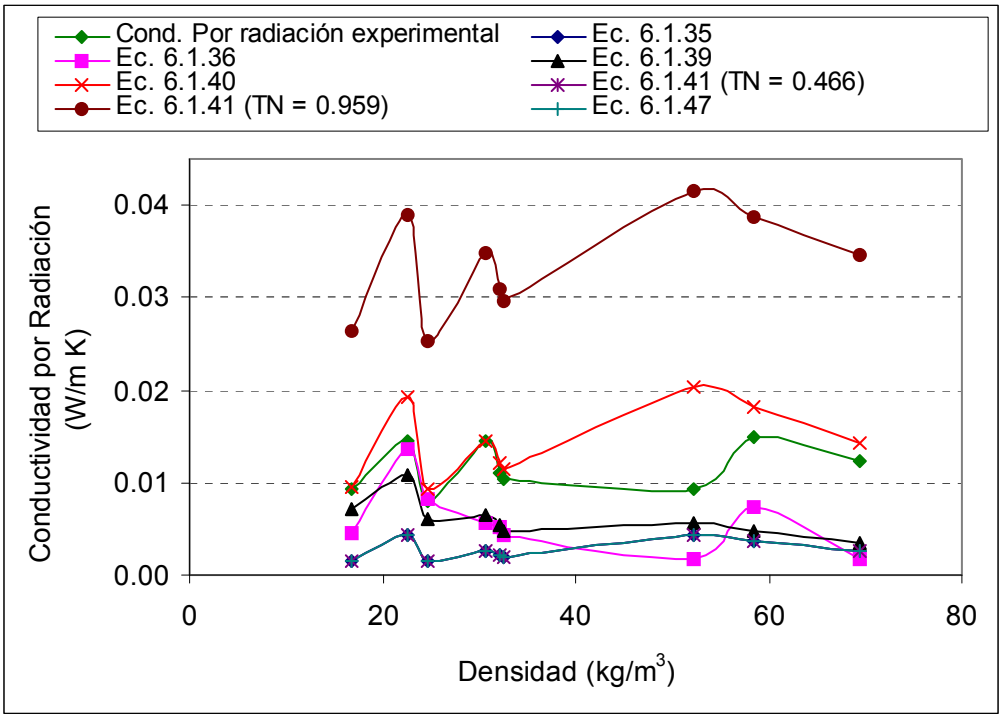


Figura 6.1.10. Valores experimentales de la conductividad por radiación y valores predichos por los modelos expuestos en el texto.

Un aspecto importante es que la configuración de la curva de radiación experimental versus densidad, es similar a la que experimenta el tamaño medio de celda con este factor (figura 5.2.4). Esto hace pensar que en el rango de densidades bajo estudio, el tamaño medio de poro juega un importante papel en la contribución por radiación y por tanto en la conductividad de las espumas. Consecuentemente, recogiendo resultados anteriores, se puede afirmar que:

- La dependencia de la conductividad térmica con el tamaño medio de poro, es el resultado de la dependencia del término de radiación con este parámetro geométrico.

De este modo, las espumas con menor tamaño medio de celda presentan una menor conductividad y ello se debe a que el tener poros (isótropos) de menor tamaño existen un mayor número de superficies absorbiendo y reflejando en la dirección del flujo de calor, circunstancias que reduce la radiación a través de la espuma.

Los valores predichos por los modelos de conductividad por radiación (apartado 6.1.2.5), que no contengan parámetros desconocidos, también se han representado en la figura 6.1.10. Todos los modelos, excepto el modelo de William y Aldao (ecuación 6.1.41) y el modelo de Boetes y Hoogendoorn (ecuación 6.1.40), subestiman los resultados obtenidos para λ_r. Los valores de r, t y E_o utilizados para representar la ecuación 6.1.40 son válidos para las espumas de poliuretano; la utilización de este modelo pasaría por conocer dichos valores para el polietileno

El modelo de William y Aldao, con valores típicos del índice de refracción *w* para el polietileno (*w* = 1.51) y los valores teóricos máximo y mínimo que T_N puede tomar[9], predice valores por encima y por debajo de los estimados para la conductividad por radiación. Por tanto, se puede pensar que el modelo de William y Aldao, ajusta bien los resultados experimentales con valores de T_N adecuados.

A fin de chequear la validez del modelo de William y Aldao, se calculó T_N de dos formas diferentes. Primero, para cada una de las espumas, se obtuvo T_N usando la ecuación 6.1.41 y los resultados experimentales para la conductividad debida a la radiación (figura 6.1.10). En segundo lugar, usando valores típicos para el índice de refracción (*w)*, el coeficiente de extinción del plástico (*a*) y los valores del espesor de las paredes celulares (tabla 5.2.2) se ha calculado T_N a partir de la ecuación 6.1.42.

Los valores obtenidos para T_N en función de la densidad para las espumas LD, calculados a partir de los dos métodos previos, se pueden ver en la figura 6.1.11.

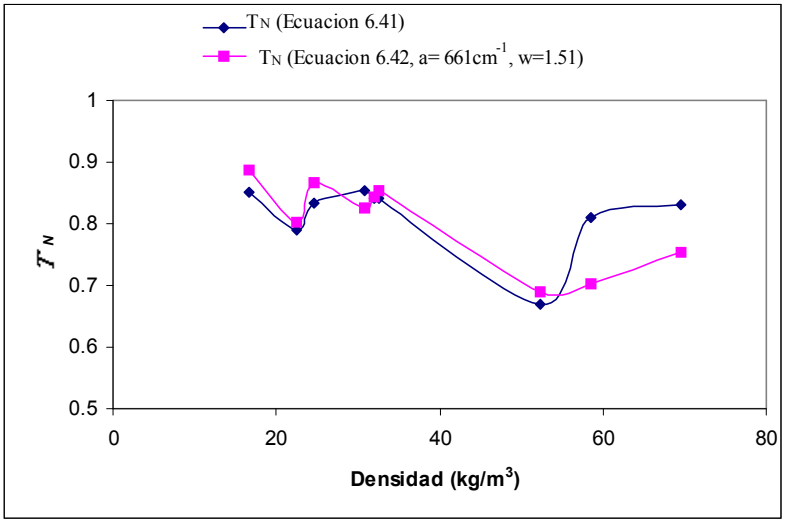


Figura 6.1.11. Valores de T_N obtenidos a partir de las ecuaciones 6.1.41 y 6.1.42.

La coincidencia entre las dos curvas es una confirmación de la validez del modelo de William y Aldao para describir la radiación térmica de las espumas bajo estudio. En la parametrización de la correspondiente ecuación (6.1.42) se tomó un valor para w de 1.51, típico del polietileno[46], y un valor medio de 661 cm^{-1} para el coeficiente de extinción del plástico (a); este último valor es similar al propuesto por Glicksman[6]. Los valores de T_N para cada una de las espumas en estudio, obtenidos según el primer método, están resumidos en la tabla 6.1.4.

Espumas	**T_N (ecuación 6.1.41)**	**Valor Medio de T_N**	**Coeficiente de Extinción k(cm^{-1})**
LD15	0.852	0.831	17.8
LD18	0.790		5.9
LD24	0.834		9.6
LD29	0.855		13.9
LD33	0.840		15.0
LD33(1)	0.840		18.6
LD60verde	0.810		10.9
LD70Negra	0.830		48.0
LD50CNNegra	0.670	0.67	46.9
MP24	0.890	0.867	23.8
MP45Azul	0.844		15.9
HD30	0.904	0.904	9.3
HL34	0.860	0.841	9.1
HL47	0.827		8.3
HL79(1)	0.820		29.1
HL79(2)	0.860		7.8
HL79(3)	0.840		8.2
HL79Negra	0.816	0.816	8.0
VA25	0.805	0.835	6.6
VA35	0.840		14.3
VA65	0.860		15.7
EV50Naranja	0.817	0.814	11.5
EV50Negra	0.810		30.8

Tabla 6.1.4. Valores numéricos de T_N y sus valores medios para los diferentes tipos de espumas bajo estudio. k es el coeficiente de extinción de las muestras.

Es necesario tener en cuenta que cada espuma tiene su propio valor de T_N. Esto es una consecuencia de la dependencia de esta cantidad con el espesor de paredes celulares, la composición química, la carga de carbono y la morfología de la matriz polimérica. Volveremos sobre esto más adelante.

Desde un punto de vista práctico, es posible predecir la radiación térmica, usando un valor medio de T_N para cada tipo de espuma. Estos valores medios también se incluyen en la tabla 6.1.4.

Las diferencias entre los valores predichos por la ecuación de William y Aldao usando el valor medio de T_N y los valores experimentales de λ_r se recogen en la tabla 6.1.5. Las diferencias, en algunos casos importantes, no se traducen en valores altos cuando se evalúa la conductividad térmica total y ello es debido al relativamente bajo peso del término de radiación.

Espumas	**λ_r Por ec. 6.1.41 con T_N medio.**	**Diferencia entre λ_r (columna anterior) y λ_r experimental (%)**
LD15	0.0081	12.9
LD18	0.0177	-22.4
LD24	0.0079	1.4
LD29	0.0125	13.2
LD33	0.0104	4.7
LD33(1)	0.0098	4.5
LD50CNNegra	0.0186	-101.8
LD60verde	0.0165	-11.0
LD70Negra	0.0125	-1.6
MP24	0.0057	17.9
MP45	0.0138	-17.0
HD30	0.0186	-0.5
HL34	0.0159	8.9
HL47	0.0173	-8.6
HL79	0.0175	-15.2
HL79(2)	0.0175	-10.0
HL79(3)	0.0206	8.3
HL79Negra	0.0254	-2.0
VA25	0.0171	-16.2
VA35	0.0116	1.9
VA65	0.0143	13.6
EV50Naranja	0.0091	1.2
EV50Negra	0.0059	-2.2

Tabla 6.1.5.Valores teóricos de λ_r y diferencias porcentuales entre los valores teóricos y experimentales para la conductividad por radiación y conductividad total.

6.1.5. PREDICCIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD.

Probada la validez del modelo de William y Aldao para la transferencia radiativa, junto con la ecuación de Glicksman para la conductividad por conducción, se puede

escribir una expresión para definir la conductividad total. La correspondiente ecuación tiene la forma:

$$\lambda = V_g\lambda_g + \frac{1}{3}(2 - f_s)V_s\lambda_s + \frac{4\sigma T_m^3 L}{1 + \left(L/\phi\right)\left(\frac{1}{T_N} - 1\right)} \qquad (6.1.49)$$

donde T_N viene dado por la ecuación 6.1.42 y que rescribimos

$$T_N = \frac{(1-r)}{(1-rt)}\left[\frac{(1-r)t}{(1+rt)} + \frac{(1-t)}{2}\right] \qquad (6.1.50)$$

cuyo valor depende del índice de refracción (*w)* a través de la ecuación:

$$r = \left(\frac{w-1}{w+1}\right)^2 \qquad (6.1.51)$$

y también del espesor de pared celular,

$$t = e^{(-a\xi)} \qquad (6.1.52)$$

Es indistinto hablar de una dependencia con el espesor de pared celular o de la influencia del tamaño medio de poro. Hemos visto que estas variables están relacionadas a través de la ecuación 2.3.8, que volvemos a escribir

$$(1 - f_s)\frac{\rho_f}{\rho_s}\phi = C\xi \qquad (6.1.53)$$

Reemplazando la ecuación 6.1.53 en la ecuación 6.1.52, tomando para C el valor experimental determinado para las espumas estudiadas (C = 3.5347) se tiene que(excepto para las HL):

$$t = \exp\left(-a(1 - f_s)\phi\frac{\rho_f}{3.5347\rho_s}\right) \qquad (6.1.54)$$

De esta forma todos los parámetros introducidos en la ecuación 6.1.49 pueden ser experimentalmente determinados o estimados.

Se está entonces en condiciones de estimar teóricamente la conductividad térmica de las espumas concretas y esto es lo que se ha hecho. Las diferencias encontradas entre los valores predichos y los experimentales de la conductividad térmica son menores que el 8 % (tabla 6.1.6). Estos valores son aceptables si se tiene en cuenta que la desviación estándar experimental de las medidas de λ es del 5 %.

Se analizará en los apartados siguientes con más detalle la ecuación 6.1.49 y la concordancia de sus predicciones con nuestros resultados experimentales.

Espuma	$(\lambda_T - \lambda_{Exp})*100/(\lambda_{Teórico})$	Espuma	$(\lambda_T - \lambda_{Exp})*100/(\lambda_{Teórico})$
LD15	3.2	HL34	3.2
LD18	-7.5	HL47	-2.9
LD24	0.3	HL79Negra	-0.3
LD29	4.3	HL79(1)	-3.2
LD33	1.3	HL79(2)	3.3
LD33(1)	1.2	HL79(3)	-0.8
LD50CNNegra	-0.2	VA25	-5.6
LD60Verde	-3.4	VA35	0.6
LD70Negra	-0.4	VA65	4.9
MP24	3.5	EV50Naranja	0.3
MP45	-4.8	EV50Negra	-0.3
HD30	-0.2		

Tabla 6.1.6. Diferencia porcentual entre los valores teóricos de la conductividad total $\lambda_{T.}$ y los valores experimentales de ésta variable $\lambda_{Exp.}$ Los valores de $\lambda_{T.}$ corresponden a los calculados con la ecuación 6.1.41 con un valor medio de T_N para cada familia de espumas.

6.1.6. CORRELACIÓN TEORÍA – EXPERIMENTO.

En el apartado 6.1.3 se evaluaba experimentalmente el efecto de las diversas características de las espumas sobre la conductividad. Como se citaba en la introducción del citado apartado, no era posible mantener fijas todas las variables, excepto la que se pretendía analizar, por un problema simple de necesidad de muestras. Ahora bien, tras establecer un modelo que permite predecir la conductividad, es posible realizar un estudio teórico del efecto de cada variable sobre la conductividad con independencia de las otras.

En los apartados siguientes se analizará la influencia de cada una de las variables que influyen en la conductividad, manteniendo constantes el resto.

6.1.6.1. Efecto de la densidad.

Es fácil ver que la ecuación 6.1.49 predice una variación lineal de λ con la densidad. Para valores fijos de T_N , L, ϕ y T, el incremento en la conductividad teórica es principalmente debido al incremento de la conductividad por conducción la cual se observa varía linealmente con este factor (figura 6.1.9). La curva (A) de la figura 6.1.12 muestra la variación lineal de la conductividad con la densidad cuando se mantienen fijos T_N , L, ϕ y T. Los valores utilizados de estos factores para representar esta curva, fueron los valores experimentales medios de L, ϕ, f_s y T_N de la muestra LD18. Ahora bien, a

partir de la ecuación 6.1.50 y 6.1.54 se observa que T_N cambia cuando lo hace la densidad, si se mantienen fijos la fracción de masa en las aristas y el tamaño medio de poro. Teniendo en cuenta esto último se ha representado la variación de la conductividad térmica pero para valores de T_N que dependen de la densidad del material. El resultado es la curva (B) en la figura 6.1.12. Se puede observar que el comportamiento de la conductividad térmica con la densidad es casi parabólico. Este tipo de comportamiento no ha sido reflejado en nuestros estudios experimentales, debido a la carencia de materiales significativos en los cuales se tengan fijos todos los factores que aquí se han considerado y la densidad variable. Lo anterior explica que la pobre tendencia de la conductividad térmica con la densidad, observada en la figura 6.1.5, se deba a la influencia de otros factores sobre esta característica. Por otra parte debemos citar que este tipo de tendencia también se ha observado en muestras de poliuretano (PU)[6]

Hasta este punto podemos concluir que:

- La densidad no es la responsable de los cambios en la conductividad térmica ilustrados en la figura 6.1.5.

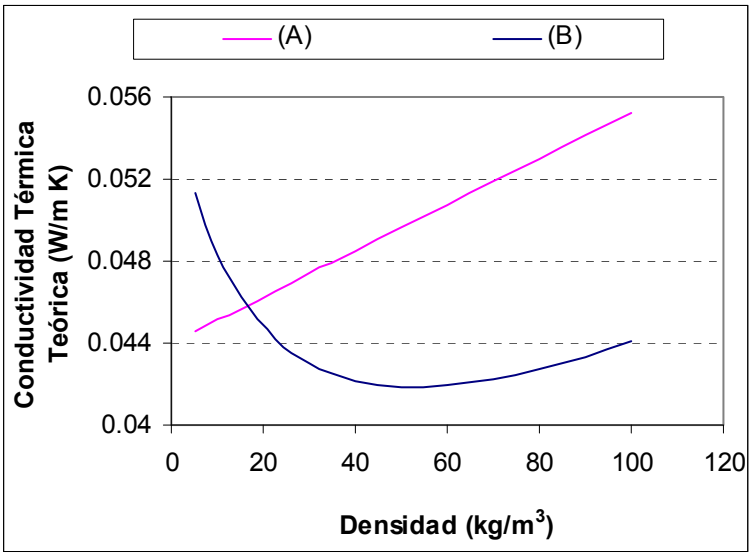


Figura 6.1.12. Variación de la conductividad térmica con la densidad, predicha por la ecuación 6.1.49 para: A) T, f_s, L, ϕ y T_N fijos. B) T, f_s, L y ϕ, fijos y T_N variable.

6.1.6.2 Efecto del tamaño medio de celda.

La ecuación 6.1.49, predice una disminución en la conductividad térmica total cuando el tamaño de celda disminuye. Esto está representado en la figura 6.1.13 junto al valor registrado experimentalmente para la muestra LD18Blanca y distintos valores de f_s.

Para un valor de f_s igual a 0.209 (valor experimental de la espuma LD18), el modelo teórico determina una disminución en la conductividad térmica total del 11.5 % cuando el tamaño medio de celda disminuye de 900 μm a 300 μm. Recordemos que una disminución similar en el tamaño de poro para las muestras LD18 y LD24 (muestras comparables en densidad) produjo una disminución del 14.2 % en la conductividad total de las muestras.

La pequeña diferencia entre las predicciones teóricas y medidas experimentes, en este caso, pueden deberse a las pequeñas diferencias experimentales en la densidad y fracción de masa que existe entre las muestras.

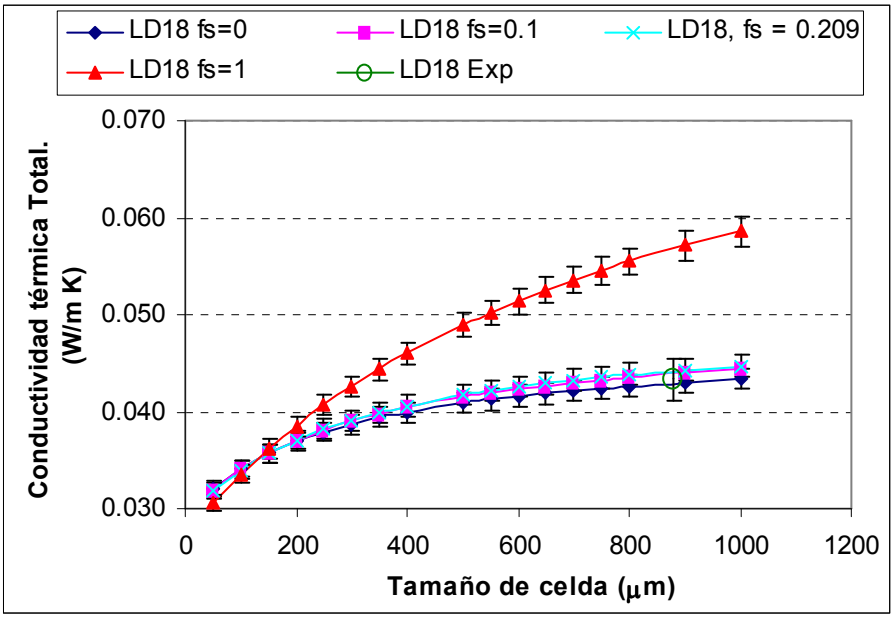


Figura 6.1.13. Variación de la conductividad térmica total predicha por la ecuación 6.1.49 en función del tamaño de poro y para distintos valores de f_s. Se incluye el valor experimental obtenido para la espuma LD18

6.1.6.3. Efecto de la fracción de masa en las aristas.

Este es un hecho que experimentalmente no ha sido determinado pero que merece la atención de este trabajo. A partir de la figura 6.1.13, se puede concluir que:

- Cuando la fracción de masa contenida en las aristas disminuye se produce una disminución en la conductividad teórica.

La ecuación 6.1.49 predice que, materiales con espesores de paredes celulares uniformes tienen una menor conductividad térmica que materiales con paredes de espesor variable y masa concentrada en las aristas. Para espumas con f_s = 1 (espumas de poros abiertos) la conductividad térmica es mayor. Esto está en acuerdo con las mediciones

determinadas sobre este tipo de material sin olvidar que éstas espumas tienen una contribución adicional a la trasferencia de calor: la convección.

6.1.6.3 Efecto de la composición química y tipo de PE.

El efecto de la composición química y tipo de polímero base de las muestras está principalmente incluido en la ecuación 6.1.49 a través del término T_N. Muestras con distintas composiciones químicas, se espera tengan diferentes índices de refracción (w) y coeficientes de extinción (a).

Efecto del índice de refacción (w).

La ecuación 6.1.49 indica débiles variaciones en la conductividad térmica debido a pequeños cambios en w. La figura 6.1.14 muestra estos resultados cuando w varía entre 1 y 2. Los valores de L, ϕ, f_s a y T_N usados para representar la curva de la figura, corresponden a los de las muestras LD18 y LD60. Un valor fijo de a = 660 cm^{-1} fue el incluido en los cálculos.

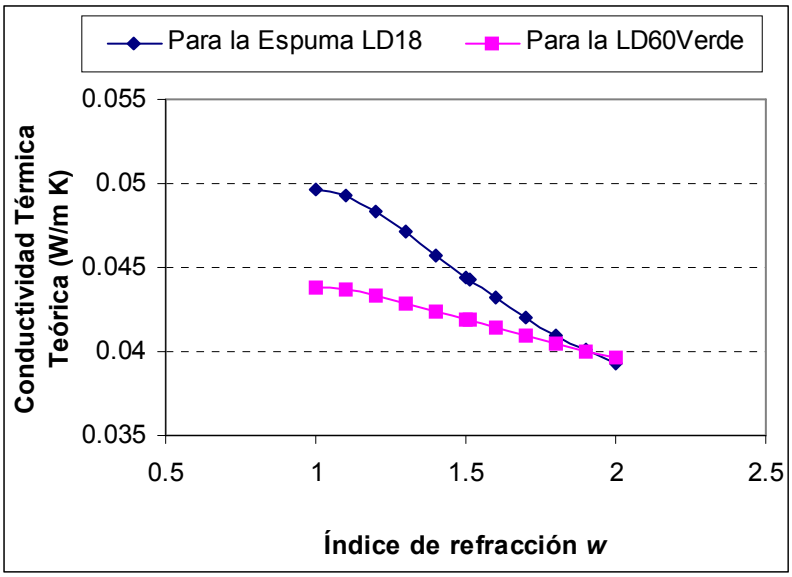


Figura 6.1.14. Variación de la conductividad térmica teórica con el índice de refracción.

Para las espumas LD18 y LD60 las variaciones en λ teórico, cuando w aumenta de 1.4 a 1.6, son de un 5 % y 3 % respectivamente. Este es un valor muy pequeño difícil de detectar experimentalmente en las mediciones de conductividad térmica.

Efecto del coeficiente de extinción del plástico (a).

El efecto que sobre la conductividad térmica puede producir un cambio en el coeficiente de extinción del plástico es más notable que los cambios producidos por el índice de refracción. La figura 6.1.15 muestra esto para valores de ***a*** entre 100 y 2000 cm^{-1}. Los valores de L, ϕ, f_s y T_N empleados para representar la curva de la figura, corresponden a los de las muestras LD18 y LD60. Un valor *w* típico del polietileno de 1.51 fue el utilizado para representar esas curvas. Las variaciones en λ teórico cuando ***a*** aumenta de 600 a 800 cm^{-1} son un 6 % y 2.5 % para las espumas LD18 y LD60 respectivamente. Nuevamente estos son valores muy pequeños como para ser detectados experimentalmente por mediciones de conductividad térmica.

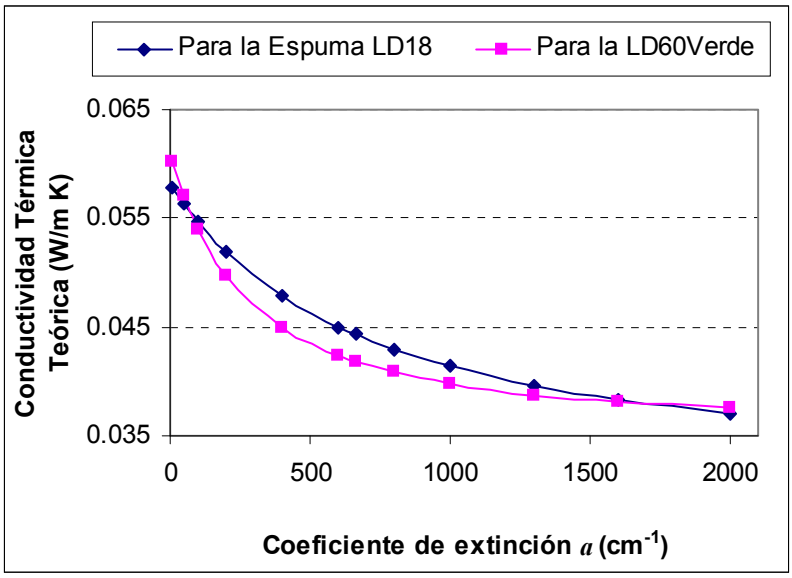


Figura 6.1.15. Variación de la conductividad térmica teórica con el coeficiente de extinción del plástico a.

Una posible causa de la débil variación para las distintas muestras, es que las planchas sólidas, a partir del cual son fabricadas las espumas, presentan aproximadamente la misma conductividad térmica.

Con todo lo anterior se tiene que las pequeñas variaciones en conductividad predichas por la ecuación 6.1.49, explican la no excesiva dependencia de λ con la composición química, hecho citado previamente en el apartado 6.1.3.3.

6.1.6.4. Efecto de la carga de carbón.

El efecto sobre la conductividad térmica de la carga incluida en las muestras, se considera en la ecuación 6.1.49 a través del término T_N. Para analizar este efecto, primero ha de evaluarse el coeficiente de extinción k de las espumas. La tabla 6.1.4 incluye los coeficientes de extinción de todas las espumas bajo estudio. En promedio, las muestras blancas basadas en LDPE tienen un coeficiente de extinción medio de 13 cm^{-1} en tanto que para las espumas negras con un bajo contenido de negro de carbono (entre 2 y 3%) es de 27 cm^{-1}. Muestras con un mayor contenido de carbono en su composición inicial tienen un mayor coeficiente de extinción. Así por ejemplo, la muestra LD50CNNegra (10 –12 % de negro de carbono, en peso) tiene un valor de $k = 48cm^{-1}$.

Lo anterior, muestra que el negro de carbono aumenta la opacidad de las paredes de las celdas a la radiación. Paredes celulares con un alto valor de k reducen la cantidad de energía enviada hacia delante y por tanto tienen un menor valor de T_N. Otro hecho a tener en cuenta es que debido al contenido de negro de carbono, las paredes celulares de muestras blancas y negras tienen diferente índice de refracción y ya se dijo que esto también produce variaciones en la conductividad térmica.

En efecto, el valor ajustado de T_N a partir de los resultados experimentales de λ_r conduce a un menor valor de éste para las muestras negras, comparado con el valor obtenido para las muestras blancas.

6.1.6.4. Efecto del espesor.

La figura 6.1.16 muestra los valores teóricos y experimentales de la conductividad térmica como función del espesor L de las espumas LD15Blanca y LD33Blanca. Resulta claro que la ecuación 6.1.49 predice un incremento de la conductividad térmica por radiación cuando el espesor de las muestras incrementa entre 0 y 10 mm. Para espesores mayores a 10 mm la ecuación indica valores aproximadamente constantes para esta conductividad. Este resultado se ve corroborado por la experiencia como se observa en la misma figura.

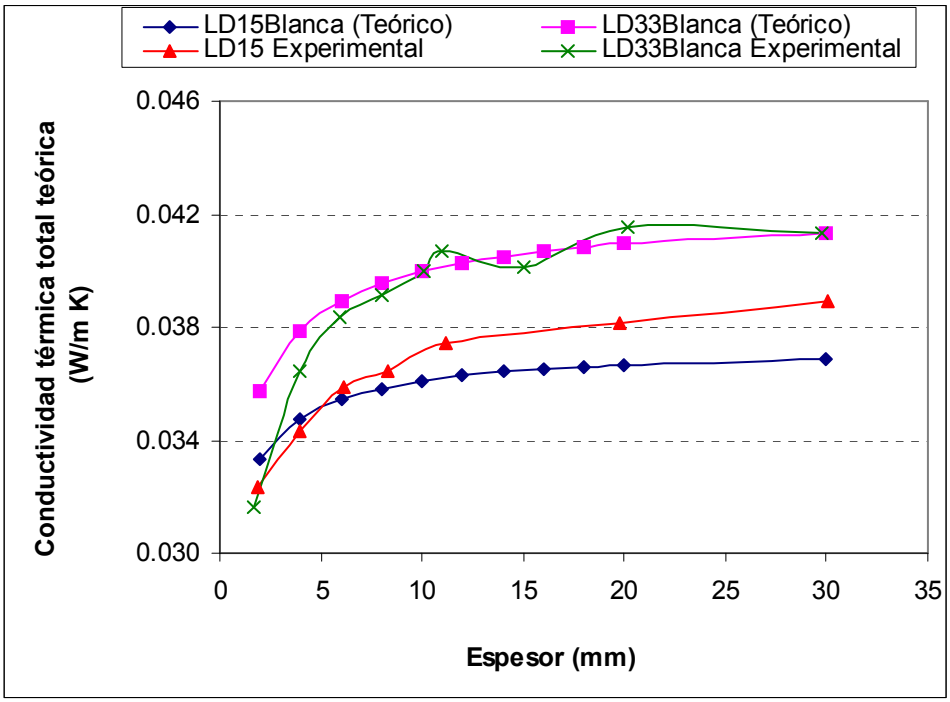


Figura 6.1.16. Variación de la conductividad térmica teórica con el espesor de las espumas

6.1.7. ANALISIS.

Una de las grandes ventajas de la ecuación 6.1.49, es que nos permite evaluar el peso de cada mecanismo de transferencia de calor en la conductividad térmica total de las espumas. La figura 6.1.17 muestra este hecho. La conductividad térmica por conducción a través de la fase gaseosa es la de mayor peso sobre la conductividad total; contribuye con un 40 – 70 % a la conductividad total de la espuma. El siguiente mecanismo con mayor peso es la transferencia de calor por radiación. Su contribución se centra entre un 15 - 40 % de la conductividad total. La conducción a través de la fase sólida es la de menor participación (5 - 20 %).

Lo anterior es importante cuando se pretende mejorar la capacidad aislante de los materiales. Una mejora en la conductividad térmica de los productos en estudio podría alcanzarse modificando los parámetros que controlan cada uno de los mecanismos de transferencia de calor. En esta línea, el primer punto de actuación sería disminuir la conducción a través de la fase gaseosa. Esto se consigue utilizando gases con mayor peso y diámetro molecular, como se citó en el apartado 6.1.2.2.

Los clorofluorocarbonos (CFC), tienen una conductividad térmica de tan solo 0.008 W/m K, valor 70 % menor que el valor de la conductividad del aire. El problema de

los CFS, como es sabido, es su carácter dañino de la capa de ozono[47]. La búsqueda de nuevos agentes espumantes, con menor poder destructor del medio ambiente, ha permitido encontrar sustitutos a los CFC[17], pero este tema escapa a los objetivos de esta tesis; mayor información se puede encontrar en los artículos y trabajos sobre el tema[17].

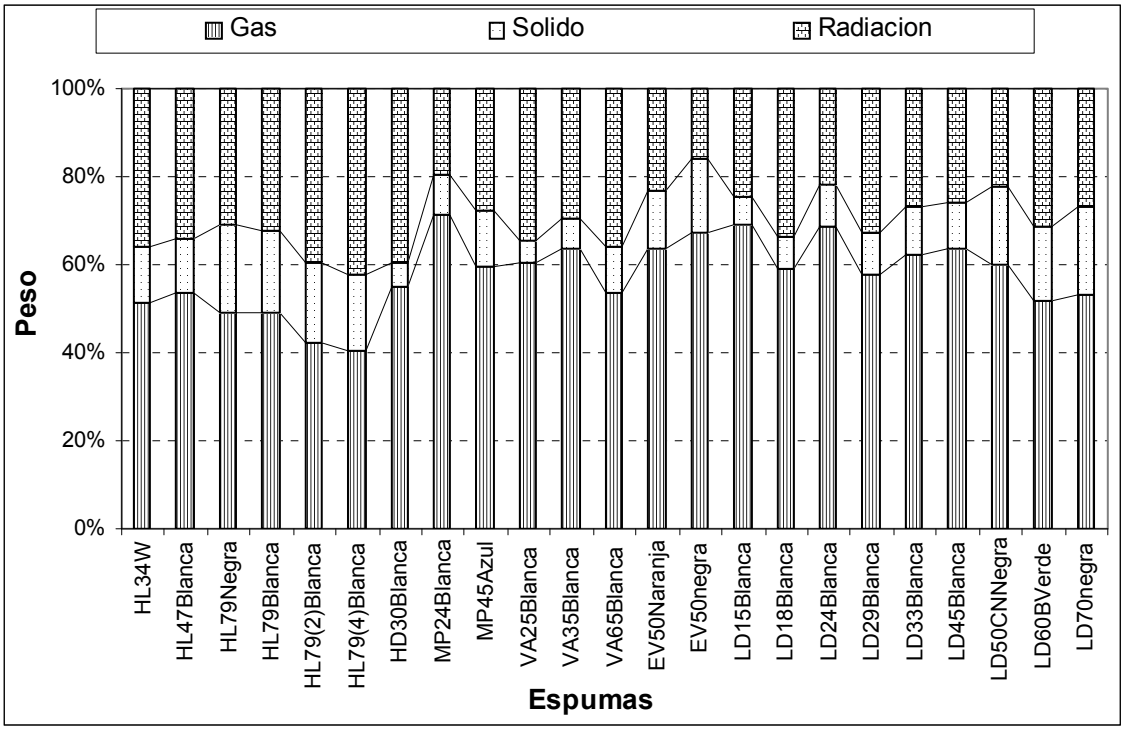


Figura 6.1.17. Peso de los mecanismos de transferencia de calor, sobre la conductividad total.

Un segundo punto de actuación, por su contribución en la conductividad total, sería el término de radiación λ_r. Éste es el único punto de mejora realista de los materiales objeto de estudio, si se tiene en cuenta que el polímero base, las formulaciones y el método de fabricación son patentes de un proceso de producción y poco se puede hacer sobre ellos. El término de radiación térmica predice una dependencia con la densidad, el tamaño de poro, el espesor, la composición química y el color.

Una mejora en λ_r pasa por reducir el término T_N hasta el valor más bajo posible. Esto se consigue adicionando pigmentos que absorban la radiación. Un ejemplo de este elemento es el negro de carbono, que en porcentajes adecuados disminuye la conductividad como ya fue explicado. Una practica común es añadir pequeños porcentajes de elementos pesados que también cumplen la misma función que el negro de carbono. Otra posibilidad es laminar las muestras con lo que se disminuye la emisividad en la superficie de la espuma y con ello una disminución en la conductividad térmica

total. T_N también podría verse modificado, a través del índice de refracción y coeficiente de extinción, si se varía la morfología de la fase cristalina.

Otro factor que disminuye la conductividad térmica es el tamaño de poro. Materiales con menor tamaño de poro presentan mejor capacidad aislante.

El espesor de las muestras no es generalmente una magnitud que se pueda variar pues suele estar fijada para una aplicación concreta.

El bajo peso de la conductividad por conducción a través de la fase sólida sobre λ total, hace de este término el menos importante cuando se buscan mejoras tecnológicas.

6.1.8. CONCLUSIONES.

A partir del estudio realizado de la conductividad térmica de los materiales poliolefínicos, se puede concluir:

- La influencia del término convectivo es nula en las espumas estudiadas, debido al pequeño diámetro de poro ($\phi < 1.2$mm) y al ser sus celdas cerradas.
- La conductividad térmica de las espumas depende fuertemente del tamaño de poro. Espumas con menor tamaño de poro tienen mejor capacidad aislante.
- Para las muestras estudiadas, la conductividad térmica es prácticamente independiente del polímero base utilizado para su fabricación (excepto las EV).
- Las muestras cargadas con carbono tienen menor conductividad térmica que las muestras no cargadas.
- La conductividad térmica de las espumas depende de su espesor para dimensiones menores que 10 mm.
- La conductividad térmica de las muestras bajo estudio puede ser predicha con una única ecuación.
- El modelo propuesto predice dependencias teóricas de la conductividad térmica con características de las espumas que están en buen acuerdo con los resultados experimentales.
- Los mecanismos de transferencia de calor con mayor peso en la conductividad térmica de los materiales, son la conducción a través del gas y la radiación.

6.1.9. REFERENCIAS

1) Russel, R. H.; J. Amer. Ceramic. Society, 18(1), 1-5, (1935).
2) Leach, A. G.; J. Phys.D: Appl. Phys., 26, 733 – 739, (1993).
3) Bedeaux, D.; Kapral, R.; J. Chem. Phys., 79, 1783, (1983).
4) Collishaw, P. G.; Evans, J. R. G.; J. of Materials Sci., 29, 486-498, (1983).
5) Kuhn, J.; Ebert, H. P.; Arduini-Schuster, M. C.; Büttner, D.; Fricke, J.; Int. J. Heat Mass Transfer. 35(7), 1795-1801, (1992).
6) Glicksman, L. R.;. in "Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour". N. C. Hilyard and Cunningham, (Ed.), Chapman and Hall, (1994).
7) Cunningham, A.; Proc. Int. Cent. Heat Mass Trans., 24, 32, (1987).
8) Schuetz, M.A.; Glicksman, L.R.; J. of Cellular Plastics, 20(2), 114-121, (1984).
9) Williams, R. J.; J Aldao, C. M.; Polym. Eng. Sci. 23, 32, (1983).
10) Almanza, O.; Rodríguez-Pérez, M. A.; De Saja, J. A.; Cellular Polymers, **18**(6), 1999.
11) Almanza, O.; Rodríguez-Pérez, M. A.; De Saja, J. A.; J. of Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics, **38,** 993,(2000).
12) Eeckhaut, G.; Cunningham, A.; Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference, October 9-12, (1994).
13) Quenard, D.; Giraud, D.; Menneteau, F. D.; Sallée, H.; High Temperature - High Pressures, **30**, 709 – 715, (1998).
14) Jhy - Wen Wu, Wen – Fa Sung, Hsin – Sen Chu, International Journal of Heat and Mass Transfer, **42**, 2211-2217, (1999).
15) Holman, J. P., (Ed.), "Heat Transfer", McGraw-Hill, New York, (1981).
16) Landau, L.; Ajiezer, A.; Lifshitz, E.; "Mecánica y Física Molecular", ed. Mir.,(1979).
17) Ball, G. W.; Cellular Polymers, 13, 434-459, (1994).
18) Valenzuela, J.A.; Glicksman, L.R.; in Thermal Insulation, Materials and Systems for Energy Conservation in the 80's, ASTM STP 789, edited by F.A.Govan, D. M. Greason, J. D. McAllister (American Society for Testing and Matrials, Philadelphia, USA) pp. 688-702.
19) Gibson, L. J.; Ahsby, M. F.; "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, (1988).
20) Cunningham, A.; Sparrow, D. J.; Cellular Polymers, **5**, 327-342, (1986).
21) Rodríguez –Pérez, M.A. ; Alonso, O.; Souto, J.; De Saja, J. A.; Polymer Testing, **16**, 287, (1997).
22) Brailsford, A.D.; Major, K.G.; Br. J. Appl. Phys. 15, 313 – 319, (1964).
23) Hashin, Z.; Dhtrikman, S.; J. Appl. Phys., **33**, 3125-3131, (1962).
24) Doherty D.J.; Hurd, R.; Lester, G.R.; Chem. Ind., 1340-1356, (1962).
25) Kuok, M. H.; Sy, H. K.; Tan, K. L.; Reg. J. Energy, Heat Mass Transfer 7, 17, (1985).
26) Oka, S.; Yamone, K.; Jpn. J. Appl. Phys. 6, 469, (1967).
27) Eucken, A.; Forsch. Gebiete Ingenieuru B3 Forschurgshaft No. 353, 16, (1932).
28) Topper, L.; Ind. Engng. Chem. 47, 1377, (1955).
29) Jefferson, T. B.; Witzell, O. W.; Sibbitt, W. L.; Ind Engn. Chem. 50, 1589, (1958).

30) *Tsao, G. T - N.; Ind Engn. Chem. 53,395, (1961).*

31) *Cheng, S. C.; Vachon, R. I.; Int. J. Heat Mass Transfer, 13, 537,(1970).*

32) *Bruggeman, V. D. A. G.; Ann. Phys. 5, 636, (1935).*

33) *Progelhof, R. C.; Throne, J. L.;J. Cell. Plast. 11,152, (1975).*

34) *Bedeaux, D.; Kapral, R. J.; Chem. Phys. 79, (1983), 1783.*

35) *Ball, G. W.; Hurd, R. Walker, M. G.; J. Cell. Plasts, 66(2),66-78, (1970).*

36) *Jones, T.T.; Plastics Polym. 40, 33, (1972).*

37) *Batty, W. J.; Probert, S. D.; O'Callaghan, P.W.; Appl. Energy 18, 117, (1984).*

38) *Jackson, G. V.; Leach, A. G.; J. Phys. D: Appl. Phys.* ***26****, 740, (1993).*

39) *Lao B. Y. Skochdopole R. E. Proc. 4th SPI Int. Cell Plast. Conf. Pp 175-82, (1976).*

40) *Schuetz, M. A. Glicksman, L. R.; J. Cell. Plasts, 20(2), 114-21, (1984).*

41) *Boetes, R.; Hoogendoorn, C. J.; Proc. Int. Cent., Heat Mass Trans. 24, 14, (1987).*

42) *Loeb, A. L.; J. Amer. Ceram. Soc. 37, 96, (1954).*

43) *Francl, J.; Kingery, W. D.; ibid. 37,99, (1954).*

44) *Mills, N. J.; Gilchrist, A.; Cellular Polymers, 16, 87, (1997).*

45) *Mills, N. J.; in "Foams and Emulsions", NATO ASI Series, J. F. Sadoc and N. Rivier, (Ed.), (1999).*

46) *Vishu, S.; (Ed.), "Handbook of Plastics Testing Technology", John Wiley and Sons Inc., New York, (1984).*

47) *Montreal Protocol on Substances that deplete the Ozono Layer.*

CAPÍTULO 6.

PROPIEDADES TÉRMICAS

6.2. EXPANSIÓN TÉRMICA.

6.2.1. INTRODUCCIÓN.

Además de las aplicaciones clásicas citadas en el capítulo 2, las espumas de poliolefinas se utilizan en el embalado de productos microelectrónicos[1], en aplicaciones relacionadas con las industrias de la automoción (techos en automóviles, salva aguas), en la construcción (revestimientos interiores, substrato en materiales tipo "sándwich", tubos para aislamiento térmico) y en la industria del calzado (medias suelas y plantillas), entre otras[2]. Estas aplicaciones tienen en común algunos requerimientos fundamentales, condiciones que debe cumplir el material, como son el tener un bajo coeficiente de expansión térmica, buenas propiedades de termoconformado, una alta estabilidad térmica, buenas propiedades mecánicas y una larga duración bajo condiciones extremas.

Nos centraremos en este apartado en el análisis de uno de estos requerimientos: la expansión térmica. Conviene decir previamente que a pesar del interés aplicativo de esta propiedad, apenas existen autores en la bibliografía que hayan estudiado la expansión térmica de las espumas de celda cerrada, siendo por tanto un tema abierto a su investigación.

Teniendo en cuenta los dos puntos anteriores, interés aplicativo y carencia de desarrollos teóricos, abordaremos su estudio sistemático.

En este capítulo, en primer lugar se describirán los mecanismos físicos que definen el coeficiente de expansión térmica de estos productos, desarrollando un modelo que intenta predecir dicha propiedad; en segundo lugar se expondrán los resultados experimentales obtenidos para finalmente pasar a las discusiones y análisis de los resultados.

6.2.2. ASPECTOS TEÓRICOS.

Recordemos que los materiales de dos fases tienen propiedades físicas, en principio, intermedias entre las propiedades de los dos componentes (en nuestro caso por ser espumas de poro cerrado, fase sólida continua y fase gaseosa discontinua). La fase sólida de estas espumas de poliolefinas es polietileno de baja densidad (LDPE) cuyo coeficiente de expansión lineal está entre $1.2\ 10^{-4}\ K^{-1}$ y $2.2\ 10^{-4}\ K^{-1}$ [3]. La fase gaseosa es aire y su coeficiente de expansión lineal a la temperatura ambiente es de $1.2\ 10^{-3}\ K^{-1}$ [4].

En efecto en 1998 M. A. Rodríguez et al, determinaron el coeficiente de expansión térmica (α) en espumas de poliolefinas de poro cerrado producidas en un proceso de extrusión; los resultados obtenidos para esta propiedad están comprendidos entre los dos valores de las fases componentes[5]. Además estos autores encuentran una relación empírica para el coeficiente de expansión que tiene la forma:

$$\alpha = \alpha_1 \exp\left(\frac{-\rho_f}{c}\right) + \alpha_2\left(1 - \exp\left(\frac{\rho_f}{c}\right)\right) \qquad (6.2.1)$$

en la cual α es el coeficiente de expansión de la espuma y α_1, α_2 y c son constantes de ajuste. El primer término de esta ecuación estaría relacionado con la contribución del gas a la expansión total, mientras que el segundo aparece vinculado a la contribución del polímero base.

En esta línea, citar también las investigaciones de A. Mahapatro et al[6], autores que desarrollaron un modelo para predecir la densidad de espumas de polietileno entrecruzado a partir del volumen de gas derivado de la descomposición del agente espumante y de los datos esfuerzo - deformación en tensión de la matriz polimérica no espumada, a la temperatura de expansión.

Sobre la base del artículo previo, se ha realizado un desarrollo matemático similar para predecir la expansión de la espuma. Esto es posible si elegimos como unidad representativa de ella a una celda.

Cuando una espuma es calentada, el gas en el interior de las celdas se expande mucho más que la matriz polimérica; la presión relativa del gas (P_r) ejerce un esfuerzo de tracción biaxial sobre las paredes celulares. En situación de equilibrio, la fuerza asociada a dicha presión debe estar contrarrestada por la fuerza generada en la paredes en su resistencia a la tracción. Esta condición es satisfecha si:

$$3a\xi\sigma_{bf} - 2\sqrt{2}a^2 P_r = 0 \qquad (6.2.2)$$

donde a es la longitud de las aristas celulares, ξ es el espesor de paredes, σ_{bf} es el esfuerzo biaxial en las caras celulares y $P_r = P - P_0$ es la presión relativa. La ecuación anterior se ha determinado para un material con celdas en forma de tetracaidecaedro dispuestas en una red BCC (modelo de Kelvin)[6].

A partir de las ecuaciones 2.3.4 y 2.3.6 (apartado 2.3), la densidad relativa está relacionada con los parámetros estructurales a y ξ a través de la relación:

$$\frac{\rho_f}{\rho_s} = \frac{C}{B}\left(\frac{\xi}{a}\right) \tag{6.2.3}$$

donde C y B son constantes que están recogidas en la tabla 2.4. Como consecuencia de las ecuaciones 6.2.2 y 6.2.3, para una estructura Kelvin, se obtiene una expresión para el esfuerzo biaxial sobre las caras, en la forma:

$$\sigma_{bf} = 1.116\frac{P_r}{\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)} \tag{6.2.4}$$

Ecuación en la cual se han sustituido los correspondientes valores de C y B para celdas en forma de tetracaidecaedro. Por otro lado, suponiendo que el material sólido se comporta elásticamente, a partir de la ley de Hooke se tiene que:

$$\varepsilon_{ef} = \frac{\sigma_{bf}}{E_s} - \nu\frac{\sigma_{bf}}{E_s} = (1-\nu)\frac{\sigma_{bf}}{E_s} \tag{6.2.5}$$

donde ε_{ef} es la deformación elástica de las caras debida al esfuerzo biaxial σ_{bf}, E_s es el módulo elástico y ν la razón de Poisson del material sólido.

La deformación total ε_{tf} en cada una de las caras tiene dos contribuciones, primero la expansión térmica propia de las caras ($\varepsilon_{térm}$), que lógicamente depende del coeficiente de expansión térmico de la matriz polimérica α_p y en segundo lugar, la deformación biaxial en las caras debido a la expansión del gas (ε_{ef}). Así se tiene que:

$$\varepsilon_{tf} = \varepsilon_{térm} + \varepsilon_{ef} = \alpha_p(T - T_0) + (1-\nu)\frac{\sigma_{bf}}{E_s} \tag{6.2.6}$$

donde T y T_0 son las temperaturas entre las cuales se determina el coeficiente de expansión.

Por otra parte, el volumen de cada una de las celdas después de expandirse (V_c) dividida por el volumen inicial (V_{c0}) se puede escribir en términos de la deformación total como:

$$\frac{V_c}{V_{c0}} = \left(1+\varepsilon_{tf}\right)^3 \tag{6.2.7}$$

Si además se asume que el gas dentro de las celdas es ideal:

$$\frac{PV_g}{T} = \frac{P_0 V_{g0}}{T_0} \tag{6.2.8}$$

donde V_{g0} es el volumen de gas inicial y V_g es el volumen de gas después de la expansión. En esta ecuación no se asume pérdida de gas desde el interior de las celdas.

Y teniendo en cuenta que $V_{g0} \cong V_{c0}$ y $V_g \cong V_c$, a partir de las ecuaciones 6.2.7 y 6.2.8 es posible obtener:

$$\left(1+\varepsilon_{tf}\right)^3 = \frac{P_0 T}{P T_0} \tag{6.2.9}$$

Despejando P de la ecuación 6.2.4 y reemplazándola en la ecuación 6.2.9:

$$\left(1+3\alpha_p\left(T-T_0\right)+\frac{3\sigma_{bf}}{E_s}\left(1-\nu\right)\right) \approx \frac{P_0 T}{T_0\left(P_0+\sigma_{bf}\rho_f \big/ 1.116\rho_s\right)} \tag{6.2.10}$$

donde solo se han seleccionado los dos primeros términos del desarrollo polinomial en el lado izquierdo de la ecuación 6.2.9. A partir de esta ecuación 6.2.10 se puede despejar σ_{bf} en función de las demás variables conocidas.

Por otro lado, el coeficiente de expansión lineal está definido como:

$$\alpha = \frac{\varepsilon_{tf}}{T-T_0} \tag{6.2.11}$$

Combinando 6.2.6 y 6.2.11, se llega a que:

$$\alpha = \alpha_p + \frac{\left(1-\nu\right)\dfrac{\sigma_{bf}}{E_s}}{T-T_0} \tag{6.2.12}$$

Ecuación que permite conocer α a partir del coeficiente de expansión del material base (α_p), el módulo de elasticidad E_s, la razón de Poisson ν del polímero base y el valor de σ_{bf} determinado a partir de la ecuación 6.2.10.

6.2.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES.

En la tabla 6.2.1 se recogen los resultados experimentales del coeficiente de expansión térmica lineal de las espumas basadas en LDPE, así como el de la plancha sólida base de la cual fueron obtenidas estas espumas. Puede apreciarse que el coeficiente de expansión de las espumas es mayor que el de la plancha sólida. Lo anterior se debe a que el gas en el interior de las celdas contribuye a la expansión de los materiales espumados.

Espuma	ρ(kg/m^3)	α(K^{-1})
LD15	16.7	6.72E-04
LD18	22.51	4.92E-04
LD24	24.63	4.78E-04
LD29	30.75	4.41E-04
LD33	32.03	4.10E-04
LD50CN	52.30	2.65E-04
LD60	58.50	3.66E-04
LD70Ne	69.5	3.60E-04
Plancha LD24	910	1.30E-04

Tabla 6.2.1. Valores experimentales del coeficiente de expansión térmica de las espumas basadas en LDPE. También se ha incluido el valor experimental de la plancha sólida LD.

La figura 6.2.1 ilustra los coeficientes de expansión lineal, experimental y teórico, en función de la densidad. Las curvas teóricas LD-1 y LD-2, representan los valores teóricos de α determinados a partir de la ecuación 6.2.12 con los mismos valores de ν, α_p y E_s (ver figura) y para las geometrías de celdas en forma de tetracaidecaedro y dodecaedro pentagonal respectivamente. A partir de esta figura se puede observar que:

- El modelo predice valores inferiores a los determinados experimentalmente.
- Los valores predichos para una geometría de celda de dodecaedros son más próximos a los experimentales[1].

[1] Se ha supuesto que las ecuaciones desarrolladas para una geometría de celda en forma de tetracaidecaedro, son igualmente válidas para la geometría de celda en forma de dodecaedro pentagonal. Así la constante involucrada en la ecuación 6.2.4 ha de reemplazarse por 2.92, valor derivado para ésta última geometría.

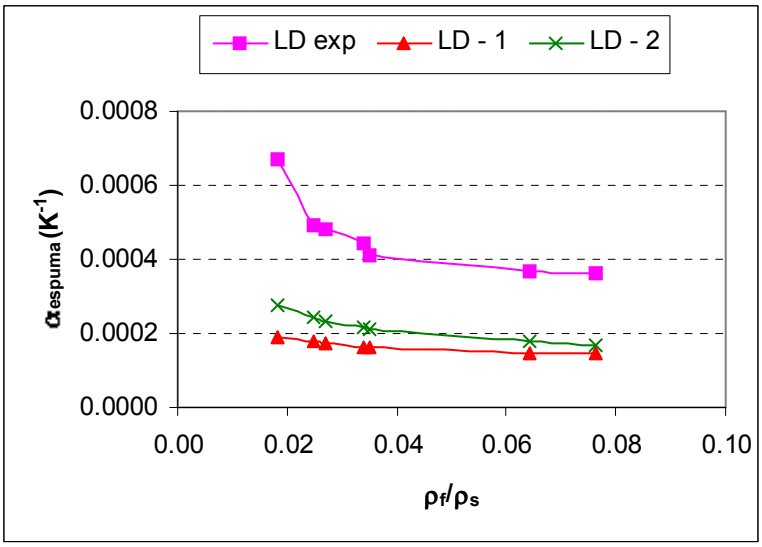


Figura 6.2.1. Valores experimentales y teóricos del coeficiente de expansión lineal. Espumas LD. LD-1 es una curva determinada con valores de $\nu = 0.3$, $\alpha_p = 1.3e\text{-}4$, $E_s=210$ MPa y celdas con forma de tetracaidecaedros. LD – 2 tiene los mismos parámetros de ν, α_p y E_s pero con celdas en forma de dodecaedros pentagonales.

Como se puede apreciar en la ecuación 6.2.12, α depende de tres valores típicos de la matriz polimérica (α_p, ν y E_s). Estos valores han sido determinados en la plancha sólida a partir de la cual fueron obtenidas las espumas y han sido los valores usados para predecir α. Estos valores pueden ser distintos cuando se miden sobre el material sólido que compone las paredes y aristas celulares. Lo anterior es bastante probable si se tiene en cuenta que la microestructura cristalina de las paredes y aristas es muy distinta a la de la plancha sólida, como ya fue demostrado en el capítulo 5.3.

Con las anteriores premisas, se podría pensar en dos posibles causas que justifican las diferencias existentes entre los valores teóricos y experimentales. Estas son:

1. El sencillo modelo propuesto no predice con exactitud esta propiedad.
2. Las propiedades de la matriz polimérica en la espuma difieren considerablemente de las que se presentan en una plancha sólida.

A modo de ejemplo, y en primera aproximación, podemos evaluar esta segunda posibilidad sin más que fijar $\nu = 0.3$ y $\alpha_p = 2.2\ 10^{-4}$ (K^{-1}) y variar E_s en el modelo hasta que los resultados teóricos y experimentales coincidan. Los valores de E_s así determinados están recogidos en la tabla 6.2.2 para las geometrías de celdas de dodecaedros pentagonales y tetracaidecaedros.

Espuma	Dodecaedro pentagonal		Tetracaidecaedro	
	E_s(MPa)	Valor Medio E_s(MPa)	E_s(MPa)	Valor Medio E_s(MPa)
LD15	38	57	14.5	21.6
LD18	63		24	
LD24	62		23.5	
LD29	61		23.5	
LD33	72		27	
LD60	54		20.5	
LD70Ne	48		18	
LD50CN	210	210	85	85
LD24Plancha	210	210	210	210

Tabla 6.2.2. Valores de E_s predichos por la ecuación 6.2.12 para valores de α iguales a los experimentales. También se incluye el valor medio de E_s para las espumas LD con excepción de la LD50CNNegra.

En la tabla 6.2.2 se puede apreciar que los valores ajustados de E_s son cuatro veces inferiores a los que habitualmente presenta una plancha sólida de LDPE (210 MPa). Además, estos valores ajustados no son los mismos en cada espuma. No obstante en nuestras estimaciones utilizaremos, con buenos resultados, un valor medio de este parámetro. Por ejemplo, cuando se elige el valor medio de E_s y este es utilizado en la ecuación de Gibson y Ashby (ecuación 7.1.13), se predice un módulo de elasticidad para las espumas (E_f) que está en buen acuerdo con los valores experimentales determinados para esta propiedad. Esto parece indicar que el modelo de Gibson y Ashby es correcto si se utiliza el verdadero valor de E_s en su ecuación, es decir el valor de E_s medido para el material en las paredes y aristas celulares (capítulo 7, apartado 7.1).

En relación con los distintos valores de E_s en cada espuma, adelantaremos que nuestros resultados indican que esta podría ser la causa para las diferencias observadas entre el esfuerzo de colapso teórico y experimental (apartado 7.1.4.2).

Otra observación de la tabla 6.2.2 es que los valores de E_s para las distintas geometrías analizadas son distintos, siendo menores para la geometría de tetracaidecaedro.

Finalmente, para la espuma LD50CNNegra se predice un valor de E_s mayor que para las demás espumas. Esto puede deberse al alto contenido de negro de carbono en su composición inicial, que podría estar contribuyendo a un incremento en la rigidez de su fase sólida condicionada por este compuesto.

Los resultados previos permiten asegurar que la segunda posibilidad para explicar la discrepancia entre teoría y experimento es en parte razonable, más teniendo en cuenta resultados similares obtenidos en la caracterización de la microestructura, propiedades mecánicas y conductividad térmica. Sin embargo, en el estado actual de la investigación no podemos afirmar rotundamente la validez de esta hipótesis que pasaría necesariamente por la determinación experimental de E_s, ν y α para el polímero en la espuma.

6.2.4. CONCLUSIONES

- El coeficiente de expansión de las espumas es mayor que el de la plancha sólida y ello es debido a la influencia del gas en el interior de las celdas.
- Se ha propuesto un modelo para predecir el coeficiente de expansión térmica de las espumas. La aplicación de este modelo sugiere que las propiedades de la matriz polimérica en la espuma son distintas de las correspondientes en la plancha sólida.

6.2.5. REFERENCIAS

1. *Hedrick, J.; Labadie, J., Russel, T.; Hofer, D.; Wakharker, V.; Polymer, **34**, 4717, (1993).*
2. *Alveo Technical Documentation, Bahnhofstrasse 7, Luzern, Suiza.*
3. *Vishu, S.; "Handbook of Plastics Testing Technology", John Wiley and Sons Inc., (1984).*
4. *Weast, R. C.; "Handbook of Chemistry and Physics", 53er ed., The Chemical Rubber Co., Ohio, 1972-(1973).*
5. *Rodríguez-Pérez, M. A.; Alonso, O.; Duijsens, A.; Saja de, J. A.; J. Polym. Sci. Polym, Phys. Ed., in press, 1998.*
6. *Mahapatro, A.; Mills N. J.; and Sims, G.L.A.; Cellular Polymers, **17**, 252,(1998).*

CAPÍTULO 7.

PROPIEDADES MECÁNICAS

7.1.ENSAYOS A BAJAS VELOCIDADES DE DEFORMACIÓN.

7.1.1. RELACIÓN ESFUERZO – DEFORMACIÓN.

Una importante información de las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos se obtiene a partir de la observación de las curvas esfuerzo - deformación. En la figura 7.1.1 se ilustran distintas curvas experimentales en compresión para algunas de las muestras estudiadas, cuya forma no difieren esencialmente de las observadas en casi todos los materiales espumados. La ausencia de linealidad entre el esfuerzo aplicado y la deformación obtenida sobre este tipo de materiales ha motivado multiplicidad de estudios, tanto teóricos como experimentales, tendentes a elucidar los mecanismos y factores asociados con este tipo de respuesta. Para facilitar el estudio teórico se divide la curva esfuezo-deformación en tres zonas denominadas: Zona lineal (Zona I), Zona pos-colapso (Zona II) y Zona de densificación (Zona III).

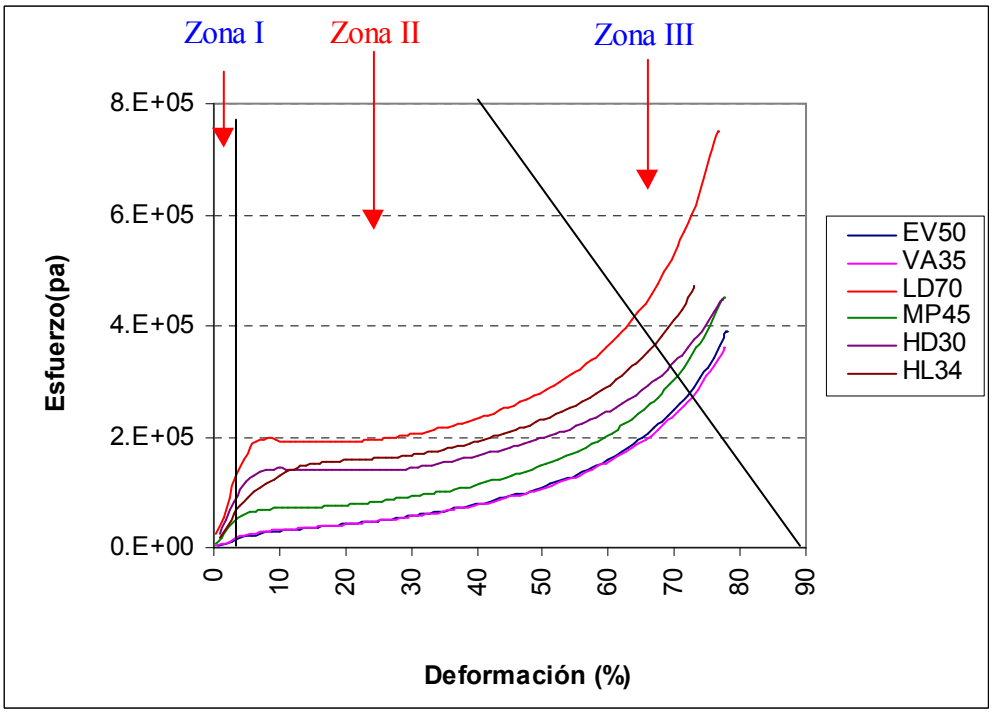


Figura 7.1.1. Típico ejemplo de curvas esfuerzo-deformación en compresión para un conjunto de muestras. En numeración romana se indican las tres zonas del comportamiento mecánico de cada material

7.1.1.1. Zona lineal (Zona I).

Se ha observado que para deformaciones inferiores al 5% en casi todas las espumas poliméricas la relación entre el esfuerzo y la deformación es aproximadamente lineal. Esta es la llamada **Zona lineal** de la curva y está señalada como zona I en la figura 7.1.1 Así, y para este rango, se establece una expresión que se ajusta a la ley de Hooke:

$$\sigma = E\varepsilon \qquad (7.1.1)$$

en la cual E es el módulo de elasticidad del material o módulo de Young. La diferencia en las curvas, para las distintas espumas, se debe a los distintos valores de E que depende, entre otros factores, de la naturaleza del polímero base y de la densidad del material.

Existen diversos estudios teóricos desarrollados para el cálculo de E. Algunos de dichos modelos se expondrán en el apartado 7.1.2.1.

7.1.1.2 Punto de colapso.

Para deformaciones superiores a aproximadamente un 5 % aparece en la curva esfuerzo deformación un hombro, más o menos resuelto, dependiendo del material. El punto máximo de este hombro es lo que se conoce como **punto de fluencia o de colapso**. Los valores del esfuerzo y la deformación asociados a este punto son los denominados **esfuerzo de colapso** (σ_c) y **deformación de colapso** (ε_c) respectivamente.

El esfuerzo de colapso, como propiedad física que es, depende de los factores de experimentación y obviamente de los factores asociados al material. Dentro de estos últimos está la naturaleza del material que forma las paredes celulares y que sirven para clasificar el colapso en:

Colapso elástico: Se da en materiales basados en polímeros elásticos, cauchos, materiales entrecruzados, etc. y se asocia al alabeo ("buckling") de las paredes de las celdas paralelas a la dirección de aplicación del esfuerzo[1-3]. Aunque en nuestro caso los materiales se deformen por encima de su punto de colapso elástico, la mayor parte de la deformación es recuperable. El hombro que aparece en la curva esfuerzo-deformación asociado al colapso elástico es poco pronunciado. Un esquema simplificado de como sería la deformación de una espuma de celda abierta se muestra en la figura 7.1.2.

***Colapso plástico*:** Lo presentan espumas fabricadas a partir de materiales que definen claramente un punto de fluencia (polímeros rígidos o metales)[1,3]; este tipo de colapso da como resultado el que la curva esfuerzo-deformación presente una menor pendiente que en la zona lineal y, en este caso, las deformaciones una vez que se ha superado el límite de colapso no son recuperables. El mecanismo que da lugar a este tipo

de colapso es la producción de deformaciones plásticas cuando se supera el punto de fluencia del polímero que forma la espuma[1,3].

El colapso plástico se detecta en la curva esfuerzo-deformación por la existencia de un pequeño pico más pronunciado que el asociado al colapso elástico, es decir un punto en la curva para el cual el esfuerzo necesario para seguir deformando el material decrece (punto de fluencia). Esquemáticamente este tipo de colapso se representa en la figura 7.1.3 para un material de celda abierta.

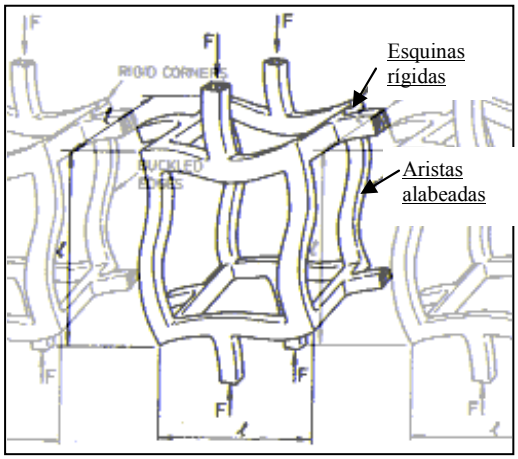


Figura 7.1.2. Colapso elástico de una espuma de celda abierta

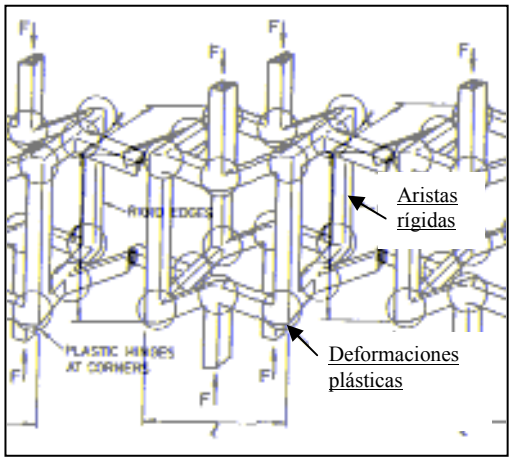


Figura 7.1.3. Colapso plástico de una espuma de celda abierta

***Colapso frágil*:** Este tipo de colapso se da en espumas basadas en materiales frágiles (cerámicas, vidrios y polímeros frágiles) y el mecanismo que lo genera es la ruptura de las paredes de las celdas[1,3]. Una vez más y en la figura 7.1.4 se representa, de manera simplificada, como sería el mecanismo anterior para una espuma de celda abierta.

Debido a las características viscoelásticas de los materiales base de las espumas estudiadas y al carácter entrecruzado de sus moléculas, en principio parece lógico esperar que el tipo de colapso que presenten estos materiales sea mayoritariamente elástico. Esta propiedad resulta especialmente importante en las aplicaciones de estos materiales y por ello realizaremos un estudio detallado de la misma. Algunos autores han modelizado el esfuerzo de colapso obteniendo buenos acuerdos con sus resultados experimentales. Algunos de estos modelos serán expuestos en el apartado 7.1.2.2.

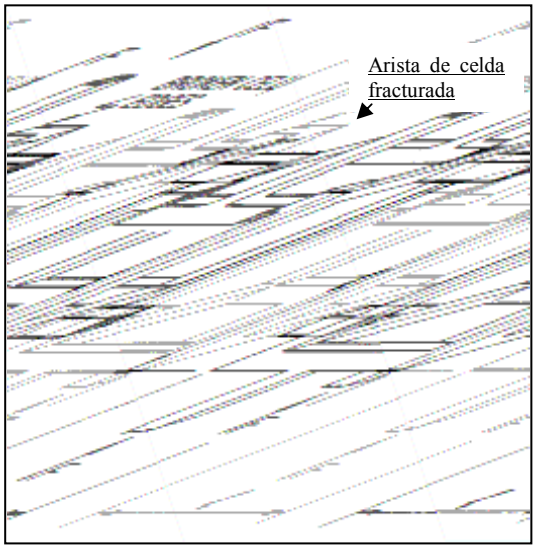


Figura 7.1.4 Colapso frágil de una espuma de celda abierta

7.1.1.3. Zona pos - colapso (Zona II).

Cuando las deformaciones son mayores que la deformación de colapso (ε_c), la espuma es más fácil de deformar, es decir el incremento en el esfuerzo necesario para conseguir el mismo cambio en la deformación es menor comparado con el que se necesitaba en la región lineal. En este rango de deformaciones se suele decir que la estructura celular ha colapsado[1,4-9]. Para materiales de celda abierta, cuando se ha superado el punto de colapso, la muestra se deforma sin ningún incremento en el esfuerzo; la forma de la curva es entonces un "plateau". En el caso de materiales de celda cerrada el esfuerzo sigue aumentando debido a la resistencia mecánica que ofrece el gas a ser deformado[10].

La zona delimitada por el punto de colapso y un punto en el que se hace necesario un esfuerzo adicional para seguir deformando la espuma, es lo que se conoce como **zona pos-colapso** y está registrada como zona II en la figura 7.1.1. La modelización teórica de esta zona ha sido aproximada por muchos autores y sus resultados se presentarán en el apartado 7.1.2.3. El valor máximo de la deformación en esta zona suele estar alrededor del 60 % aún cuando dicho valor depende de la densidad del material.

7.1.1.4. Zona de densificación (Zona III).

Por último y para deformaciones altas (>60 %) las celdas se encuentran totalmente colapsadas de forma que las caras superiores empiezan a tocar con las inferiores[3,5]. En este punto son las propias caras de las celdas las que comienzan a ser comprimidas. Cuando se llega a este grado de deformación se dice que "el material ha densificado" (densificación). Este hecho se refleja en la curva esfuerzo-deformación por un rápido incremento del esfuerzo (zona III en figura 7.1.1). Al punto en el que comienza la densificación se le denomina **deformación de densificación** y se le denota por ε_D, Cuando la deformación tiende hacia el 100% la pendiente de la curva esfuerzo-deformación tiende hacia el módulo de elasticidad del polímero base.

Los límites de esta zona, y por lo tanto también los límites de la zona anterior dependen de la densidad (ver figura 7.1.1). Para bajas densidades la densificación comienza a mayores deformaciones que para las espumas de alta densidad. Esto naturalmente se debe al diferente volumen de gas presente en cada tipo de material. En principio debería esperarse que la deformación de densificación coincidiera con la fracción de gas en el material V_{gas}.

7.1.2. MODELOS TEÓRICOS.

7.1.2.1. Modulo de elasticidad (Zona lineal)

Es bien conocido que los modelos que se encuentran en la literatura para predecir el módulo de Young de materiales de dos fases[11-20], no son versátiles y usualmente solo son adecuados para un conjunto limitado de espumas, siempre y cuando éstas se hayan manufacturado con el mismo proceso de producción. Prueba de ello es la diversidad de modelos existentes. En este apartado se procurará mencionar los más citados.

Dos modelos generales para predecir el módulo de Young de materiales bifásicos, son los denominados **modelos serie y paralelo**. En el modelo en paralelo (figura 7.1.5a), el acoplamiento en paralelo de las fases componentes, una gaseosa y otra sólida, implica que la deformación de ambas fases sea igual (modelo de isodeformación) y que la contribución de cada una de las componentes al valor final del módulo venga dada por la regla de mezclas (lineal). Como las fases constituyentes, en este modelo, son continuas en la dirección de actuación de la fuerza, la línea de fuerza no atraviesa ninguna interfase y

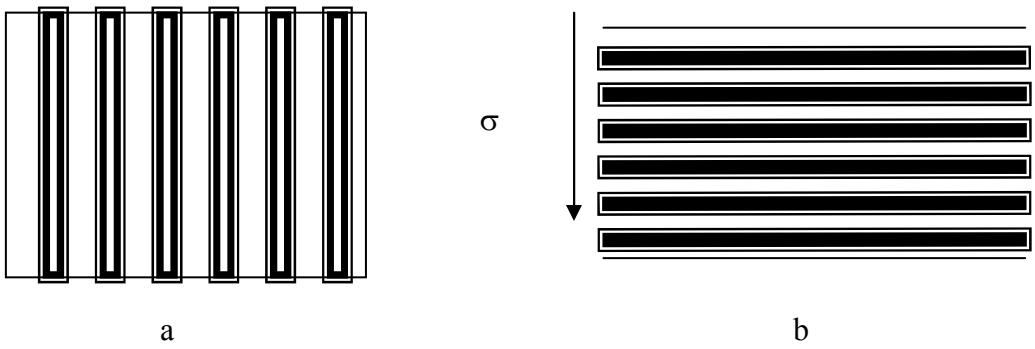


Figura 7.1.5. a). Configuración en paralelo. b) Configuración en serie.

por lo tanto el módulo del sistema es independiente de la adhesión interfacial. El resultado para el módulo en esta configuración en paralelo de las fases es:

$$E_f = E_s V_s + E_g V_g \qquad (7.1.2)$$

siendo E_s el módulo de Young de la fase sólida, E_g el módulo de Young de la fase gaseosa, V_s y V_g las fracciones de volumen de sólido y gas en la espuma respectivamente. En primera aproximación el módulo de Young del gas puede despreciarse, con lo que el módulo de Young del material polimérico sería:

$$E_f = E_s V_s \qquad (7.1.3)$$

Este es el valor teórico máximo que puede tomar el módulo de Young para un composite de polímero y aire. Renz and Ehrensteauz[12] asumiendo una geometría de celda tetracaidecaedrica con toda la masa polimérica en las caras de las celdas y suponiendo que el material que conforma dichas caras era de naturaleza elástica, encontraron que el módulo de Young en espumas de PVC variaba linealmente con la densidad en la forma:

$$E_f = 0.33 E_s \frac{\rho_f}{\rho_s} \qquad (7.1.4)$$

Este resultado fue confirmado teóricamente por Kraynic[13] encontrando que la constante de proporcionalidad era 0.299 para compresión en la dirección (001) y 0.322 para compresión en la dirección (111) en una geometría tipo BCC.

La ecuación 7.1.4 predice un módulo que es una tercera parte del límite superior (ecuación 7.1.3), hecho atribuible a la multiplicidad de direcciones de las caras celulares en este tipo de geometría de poros.

En el modelo en serie (figura 7.1.5b) las fases componentes son discontinuas en la dirección de actuación de la fuerza (modelo de isoesfuerzo) y la contribución de cada una

de las componentes al valor final del módulo está dado por la regla invertida de mezclas. Como todo el esfuerzo es transmitido a través de las interfases presentes. La expresión resultante en este modelo es:

$$E_f = \frac{E_g E_s}{E_g V_s + E_s V_g} \qquad (7.1.5)$$

ecuación en la cual si hacemos tender el valor de E_g a cero, encontramos que el límite inferior del módulo del material sería cero. En los cálculos teóricos que se expondrán posteriormente se ha tomado el módulo de compresibilidad del gas como el equivalente al módulo de Young de éste.

Kolarick[14], esquematizó dos posibles configuraciones de las fases gaseosa y sólida en materiales porosos. Estas confirmaciones se muestran en las figuras 7.1.6.a y 7.1.6.b.

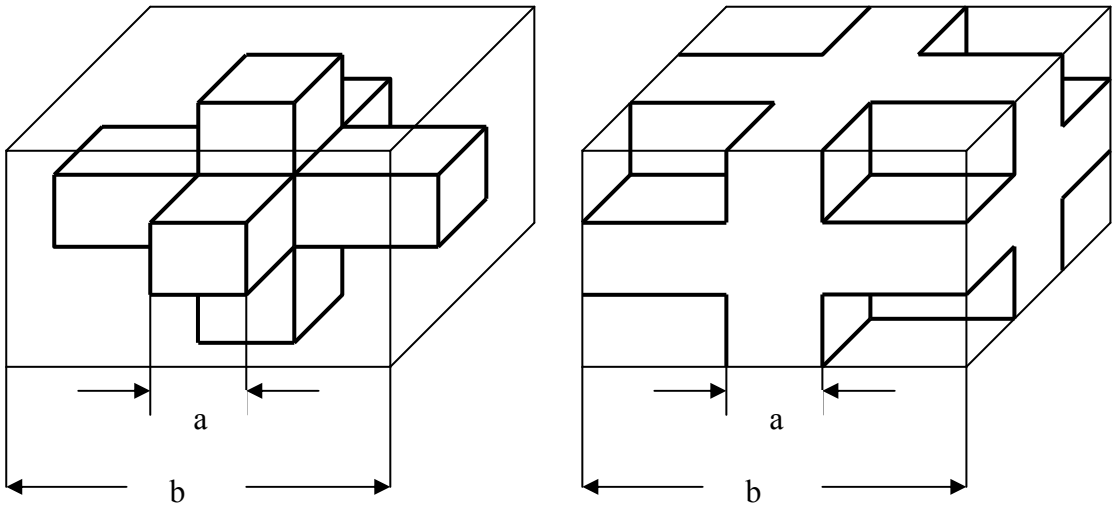


Figura 7.1.6. a) Representación de un modelo esqueleto ortogonal transversal. b) Modelo de tres placas perpendiculares.

Las expresiones que obtiene este autor para el módulo de Young, a partir de las configuraciones mostradas en las figuras 7.1.6 a y b son, respectivamente, las ecuaciones 7.1.6 y 7.1.7.

$$E = E_1(1-f)^2 + E_2 f^2 + 2f(1-f)/\left[(1-f)/E_1 + (f/E_2)\right] \qquad (7.1.6)$$

$$E = E_1 f(2-f) + (1-f)^2 / \left[f/E_1 + (1-f)/E_2\right] \qquad (7.1.7)$$

donde $f = a/b$, E_1 y E_2 son los módulos de las fases 1 y 2 respectivamente. Las ecuaciones 7.1.6 y 7.1.7 se reducen a las ecuaciones 7.1.8 y 7.1.9 cuando se aplican a espumas poliméricas de poro cerrado.

$$\frac{E_f}{E_1} = \frac{V_s}{1+2f} \tag{7.1.8}$$

$$\frac{E_f}{E_s} = 1 - V_g^{2/3} \tag{7.1.9}$$

En estas expresiones a coincide con el espesor de la arista en el caso de espumas de poro abierto, y con el espesor de pared para espumas de poro cerrado con paredes de grosor uniforme; b es el diámetro de celda en ambos casos.

J. N. Farber et al[15] obtuvieron para espumas termoplásticas de alta densidad una expresión para el módulo de Young de la forma:

$$\frac{E_f}{E_s} = \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^2 \tag{7.1.10}$$

en un cálculo aproximado en el cual despreciaron la contribución del gas, considerando que la única contribución al módulo es la flexión de las aristas de las celdas. En estas condiciones no es extraño que ésta ecuación coincida con la ecuación de Gibson y Ashby para espumas de poro abierto[16], en las cuales dicho mecanismo de deformación es el más importante (ver más adelante).

Una modificación de las ecuaciones de Kerner para el módulo[17], en sistemas de dos fases, fue realizada por F.K. Chuan y C. D. Han[18]. Como resultado final encuentran una nueva expresión para el cociente de módulos E_f y E_s:

$$\frac{E_f}{E_s} = \left\{1 + \frac{15(1-\upsilon_s)\left(1 - \rho_f/\rho_s\right)}{(7-5\upsilon_s)\,\rho_f/\rho_s}\right\}^{-1} \tag{7.1.11}$$

siendo υ_s la razón de Poisson de la matriz polimérica.

Otra expresión para el módulo de Young de materiales celulares fue dada por Mori– Tanaka y utilizada con éxito por Vipin Kumar et al[19] para ajustar el módulo de Young. Esta ecuación tiene la forma:

$$\frac{E_f}{E_s} = \frac{\rho_f / \rho_s}{\rho_f / \rho_s + 2\left(1 - \rho_f / \rho_s\right)} \qquad (7.1.12)$$

Estos autores obtuvieron buenos acuerdos con sus resultados experimentales para muestras microcelulares de PC, ABS, PS y PET. Esta ecuación se puede extrapolar para su uso en materiales celulares.

Gibson y Ashby[20] proporcionaron un modelo basado en considerar tres posibles mecanismos de deformación: la flexión de las aristas celulares, el estiramiento de las paredes y la contribución del gas en los poros. Su modelo, mucho más realista que los anteriores, contiene tres términos asociados a cada uno de estos mecanismos:

$$\frac{E_f}{E_s} = G\left[f_s\left(\rho_f / \rho_s\right)\right]^2 + \frac{P_0(1-2\upsilon)}{E_s\left(1 - \rho_f / \rho_s\right)} + G(1-f_s)\left(\rho_f / \rho_s\right) \qquad (7.1.13)$$

donde otra vez υ es la razón de Poisson de la espuma, f_s la fracción de masa en las aristas celulares y P_0 la presión inicial del gas al interior de las celdas. El primer término en la ecuación 7.1.13 tiene que ver con la flexión que sufren las aristas de la celda cuando el material es comprimido. La segunda contribución, segundo término en la ecuación 7.1.13, es debida a la compresión del fluido celular atrapado en los poros (usualmente aire). El tercer término es debido a estiramiento de las paredes celulares, así que su resistencia a la tracción contribuye a la resistencia de la espuma misma. Finalmente G es una constante que da cuenta de los factores geométricos involucrados. Sus resultados experimentales ajustan bien para G = 1.

Una representación esquemática de los tres mecanismos se ilustra en la figura 7.1.7.

A partir de la ecuación 7.1.13 se puede apreciar que para materiales con espesores de paredes uniformes ($f_s \rightarrow 0$) el mecanismo que más contribuye a la rigidez de la espuma es el estiramiento de las paredes. La rigidez de la espuma sería lineal con la densidad si se desprecia la contribución del gas. Con estas condiciones la ecuación 7.1.13 se reduce a la ecuación 7.1.14 para espumas de poro cerrado con espesores de pared uniforme.

$$\frac{E_f}{E_s} = G\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right) \qquad (7.1.14)$$

Obsérvese que esta ecuación es la misma ecuación 7.1.3 con G = 1, e igual a la ecuación 7.1.4 para G = 0.33. Todo ello, reiteramos, es para espumas de poro cerrado.

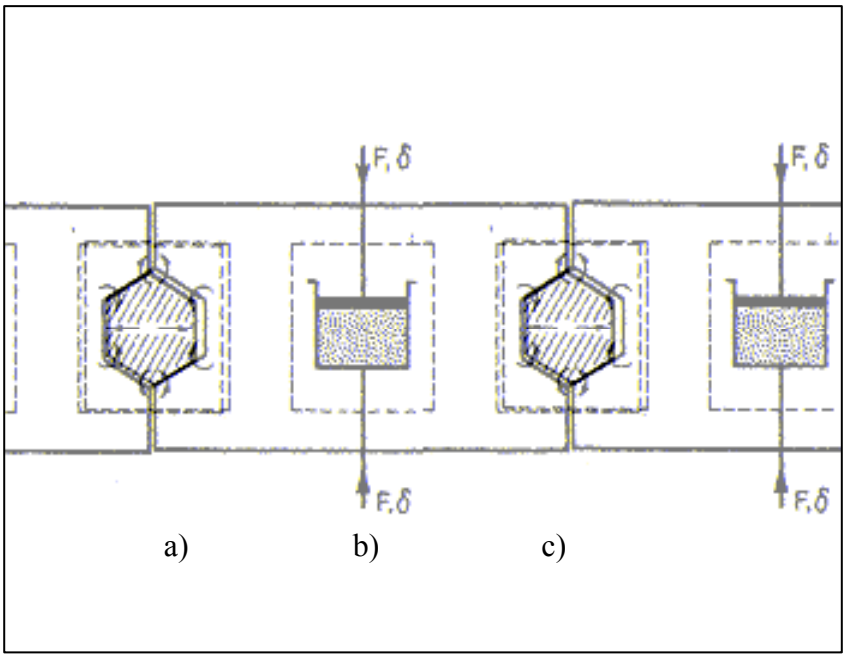


Figura 7.1.7. Mecanismos de deformación en una espuma de celda cerrada. a) flexión de las aristas de las celdas, b) presión del gas en el interior de las celdas, c) estirado de las paredes de las celdas

A partir de la misma ecuación puede apreciarse que para $f_s \rightarrow 1$ (espumas de poro abierto) la ecuación 7.1.13 se reduce a:

$$\frac{E_f}{E_s} = G\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^2 \qquad (7.1.15)$$

Es decir, el módulo varía con la densidad al cuadrado y el mecanismo que más contribuye a la rigidez de la espuma es la flexión de las paredes celulares. Esta ecuación es la misma ecuación 7.1.10 con G = 1.

Materiales con valores intermedios de f_s, presentan comportamientos entre los dos límites anteriores, pudiendo ajustarse la evolución de E con ρ_f/ρ_s mediante una ley potencial, con un exponente que debería estar comprendido entre uno y dos[5,19]. La expresión tiene la forma:

$$\frac{E_f}{E_s} = G\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^n \qquad 1 \leq n \leq 2 \qquad (7.1.16)$$

Una práctica común en el estudio de las propiedades mecánicas de las espumas es ajustar los resultados experimentales de E_f mediante una ecuación con la forma de la ecuación 7.1.16.

7.1.2.2. Punto de colapso.

Un modelo para predecir el esfuerzo de **colapso elástico** (σ_c), válido para espumas de baja densidad y de poro cerrado, fue propuesto por Gibson y Ashby[21]. Su expresión, que ignora la contribución del estiramiento de las caras al tratarlas como membranas delgadas, tiene la forma:

$$\frac{\sigma_c}{E_s} = G\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^2 + \frac{(P_0 - P_{at})}{E_s} \qquad (7.1.17)$$

donde E_s es el módulo de Young del polímero que compone la matriz polimérica, P_0 la presión al interior de los poros (a deformaciones de colapso) y P_{at} es la presión atmosférica.

Las deformaciones a las que suele colapsar una espuma son menores que el 10%; esto permite que se pueda aproximar la presión en el interior de los poros a la presión atmosférica. Con ello la ecuación 7.1.17 se reduce a:

$$\frac{\sigma_c}{E_s} = G\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^2 \qquad (7.1.18)$$

expresión en la cual G es una constante que tiene en cuenta todos los factores geométricos involucrados y que según Gibson y Ashby, tiene un valor igual a 0.05.

Por otro lado, si la espuma muestra un **colapso plástico** la expresión adopta la forma[22]:

$$\frac{\sigma_{cpla}}{\sigma_{ys}} \approx 0.3\left(f_s\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)\right)^{3/2} + 0.4(1 - f_s)\frac{\rho_f}{\rho_s} + \frac{P_0 - P_{at}}{\sigma_{ys}} \qquad (7.1.19)$$

siendo σ_{cpla} el esfuerzo de colapso plástico de la espuma y σ_{ys} el esfuerzo de colapso plástico o esfuerzo de fluencia del polímero sólido que compone las paredes celulares. La ecuación 7.1.19 incluye el esfuerzo para estirar las paredes y la contribución del gas; si despreciamos esta última, la ecuación 7.1.19 se reduce a:

$$\frac{\sigma^f_{cpla}}{\sigma_{ys}} = G\left(f_s\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)\right)^{3/2} + G'(1 - f_s)\frac{\rho_f}{\rho_s} \qquad (7.1.20)$$

Una implicación inmediata de las ecuaciones 7.1.17 y 7.1.19 es que hay una densidad de transición por encima de la cual una familia de espumas de la misma composición y distintas densidades exhiben un colapso plástico, mientras por debajo manifiesta un colapso elástico. Para espumas de polietileno de baja densidad la densidad de transición es del orden de 80 kg/m^3 y para espumas basadas en EVA mayor de 100 kg/m^3 [23].

La ecuación 7.1.18 fue usada por Clutton[23] para ajustar sus valores experimentales de σ_c como función de $\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^2$, en espumas basadas en el copolímero EVA y en espumas de LDPE manufacturadas con un proceso de disolución de nitrógeno a altas presiones y con densidades menores que 70 kg/m^3. El ajuste óptimo se obtuvo con una constante de 0.14 la cual difiere del valor de 0.05 propuesto por Gibson y Ashby para la misma ecuación.

7.1.2.3. Zona pos-colapso.

Las ecuaciones 7.1.17 y 7.1.19 definen el comienzo del colapso en la espuma. El comportamiento posterior es más complejo y ha de tener muy en cuenta la contribución del gas. Las deformaciones involucradas en esta zona están entre un 10 y un 60%. Gibson y Ashby[24]dieron un modelo para predecir el comportamiento de la espuma en esta zona, en el cual σ/E_s tiene la forma:

$$\frac{\sigma}{E_s} = \frac{\sigma_c}{E_s} + \frac{P_0\varepsilon}{E_s\left(1-\varepsilon-\rho_f/\rho_s\right)} \qquad (7.1.21)$$

Aproximación válida si se considera un coeficiente de Poisson de la espuma (ν) igual a cero (para esta zona de deformaciones), condiciones isotermas y escala de tiempo pequeña donde no existe difusión del gas. Esto quiere decir que la presión del gas en las celdas es el único factor que contribuye al incremento del esfuerzo con la deformación en la zona pos-colapso. P_0 en la ecuación anterior es la presión inicial del gas al interior de los poros (usualmente la presión atmosférica). La representación gráfica de σ versus $\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon-\rho_f/\rho_s}$ es una recta cuyo intercepto con el eje de las ordenadas es, por comparación con la ecuación 7.1.18, el esfuerzo de colapso elástico de la espuma. La pendiente de esta recta suministra la presión inicial del gas en el interior de las celdas.

La ecuación 7.1.21 ha sido utilizada por muchos autores[23,25] y a partir de ella han determinado el esfuerzo de colapso del material. Los resultados de Clutton, para espumas de polietileno de baja densidad donde la contribución del polímero es pequeña durante la compresión, mostraron que la pendiente de la recta σ versus $\dfrac{\varepsilon}{1-\varepsilon-\rho_f/\rho_s}$ no era la presión atmosférica sino un valor mucho menor (85 KPa). Este resultado fue justificado como consecuencia de una reducción de la presión al interior de los poros que ocurre durante el estado de enfriamiento de manufacturación y al gran tiempo requerido para equilibrar las presiones. Cuando la contribución del polímero incrementaba, la ecuación 7.1.21 aún describía bastante bien sus resultados en pos-colapso, pero no obstante la pendiente resultante era, en este caso, considerablemente mayor a P_{at}.

Clutton introdujo una modificación a la ecuación 7.1.21 basada en que, durante la compresión, efectivamente se incrementa la presión del gas en los poros y que este incremento sería proporcional al módulo del polímero y a la densidad relativa al cuadrado. Esto simplemente refleja una mayor flexión y alabeo de la estructura celular. Su expresión final tiene la forma:

$$\Delta\sigma_f = \left[P_0 + C_3 E_s \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^2\right] \frac{\varepsilon}{\left(1-\varepsilon-\rho_f/\rho_s\right)} \qquad (7.1.22)$$

donde P_0 = 85 KPa y C_3 es aproximadamente igual a 30 para espumas basadas en EVA, LDPE y PP.

Mills y Gilchrist[25] quienes también ajustaron la zona pos-colapso con la ecuación 7.1.21 y obtuvieron valores para P_0 de 80 a 90 KPa, en espumas de LDPE entre 18 y 24 kg/m^3 de densidad. Sus explicaciones, contrarias a las dadas por Clutton, se basan en considerar la presión inicial en los poros igual a la presión atmosférica (101 KPa), pero asignaron a la espuma una razón de Poisson de 0.1 (en esta zona de deformaciones) y no de cero como lo consideran Gibson y Ashby. Su modelo, similar al de Gibson y Ashby, alcanza una ecuación del tipo:

$$\frac{\sigma}{E_s} = \frac{\sigma_c}{E_s} + \frac{P_0(1-2\nu)\varepsilon}{E_s\left(1-\varepsilon-\rho_f/\rho_s\right)} \qquad (7.1.23)$$

Para densidades mayores de 70 kg/m^3, donde el valor de P_0 excede los 101 KPa, demuestra, que el único efecto que contribuye a un incremento del esfuerzo con la presión en la zona pos-colapso no es la contribución del gas como lo admiten Gibson y Ashby, sino que debe existir una contribución adicional debida al colapso de la matriz polimérica. El nuevo modelo de Mills, aunque necesita soluciones iterativas, predice bastante bien la curva esfuerzo-deformación observada en las espumas poliméricas[26]. Mills además determinó experimentalmente el coeficiente de Poisson ν para espumas de LDPE de 24 kg/m^3 obteniendo $\nu = 0.17$ en el rango de deformaciones de pos-colapso.

Koh – Hei Nitta[27] presentó una teoría molecular de la relación esfuerzo – deformación de materiales semicristalinos. Su trabajo, una extensión del modelo propuesto por Lohse y Gaylord[28-30], examina los cambios que experimentan la energía libre de las cadenas amorfas espacialmente confinadas entre lamelas cristalinas cuando se realizan experimentos de tracción para producir una elongación uniaxial de las esferulitas. Este modelo predice que el doblez de las lamelas cristalinas contribuye al incremento en la curva esfuerzo – deformación en la zona pos – colapso. Otro hecho, contemplado en la misma teoría, que justifica el incremento de la curva en esta zona, es el grado de cristalinidad de los materiales; materiales con una mayor cristalinidad presentan una zona pos-colapso con mayor pendiente que los materiales con una menor cristalinidad. Todo lo anterior expone que elementos de la estructura molecular del polímero, como por ejemplo una organización esferulítica, son también responsables de la forma de la curva esfuerzo – deformación. Estos son elementos adicionales a la flexión de las paredes, que deben ser considerados en la evaluación de la curva esfuerzo – deformación, además de la contribución del gas.

En esta investigación se ajustaron los valores de esfuerzo y deformación para la zona pos-colapso, en la forma: σ versus $\dfrac{\varepsilon}{1-\varepsilon-\rho_f/\rho_s}$. La intersección de la recta resultante con el eje del esfuerzo da cuenta del esfuerzo de colapso elástico; la pendiente de esta recta nos sirvió para obtener la presión efectiva inicial del gas en el interior de los poros.

7.1.2.4. Densificación.

Experimentalmente se ha encontrado que la denominada densificación de las espumas ocurre a deformaciones superiores al 50 %. Un ajuste de datos experimentales muestra que dichos puntos se describen bien utilizando la siguiente expresión[3].

$$\varepsilon_D = 1 - 1.4\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right) \qquad (7.1.24)$$

El conocimiento de la deformación de la deformación de densificación tiene su importancia práctica en la protección o embalaje de objetos delicados. Cuando un material alcanza la zona de densificación la energía absorbida crece abruptamente y se maximiza el esfuerzo trasmitido a través de la espuma hacia el objeto embalado. Volveremos sobre este punto en los estudios de impacto que referiremos en el apartado 7.2.

7.1.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Ya se había comentado (apartado 6.1.3) que es difícil establecer una relación que contenga el efecto que tienen sobre una determinada propiedad los diversos factores relacionados tanto con las condiciones de experimentación como con el material.

Los factores que a priori pueden estar influyendo en la respuesta mecánica del material principalmente son la historia mecánica, la densidad, la composición química, la cristalinidad, el grado de orientación del polímero sólido que constituye la matriz polimérica. Una evaluación cuantitativa de la influencia de uno cualquiera de estos factores sobre el comportamiento mecánico de las espumas, reiteramos, podría realizarse rigurosamente si se mantiene constantes los demás. Lo anterior técnicamente es difícil ya que implica disponer de una enorme cantidad de muestras. No obstante en esta investigación se tratarán de evaluar, dentro de lo posible, estas correlaciones.

Nuevamente, los resultados mostrarán tendencias que ayudarán a la comprensión del fenómeno cuya discusión se pospone para el apartado 7.1.4.

7.1.3.1. Zona lineal.

La mejor forma de llevar a cabo un estudio sobre la respuesta mecánica de los materiales es dividir por zonas la curva esfuerzo – deformación (apartado 7.1.1). La

figura 7.1.10 ilustra las curvas esfuerzo-deformación para la espuma LD70Negra en los cinco ciclos de carga a la que fue sometida. La forma de la curva es típica de las obtenidas para todas las familias de espumas (figura 7.1.1). La zona lineal de estas representaciones está por debajo del 5 % en deformación (primer ciclo). Los resultados mostrados en este apartado se refieren a esta zona de deformación.

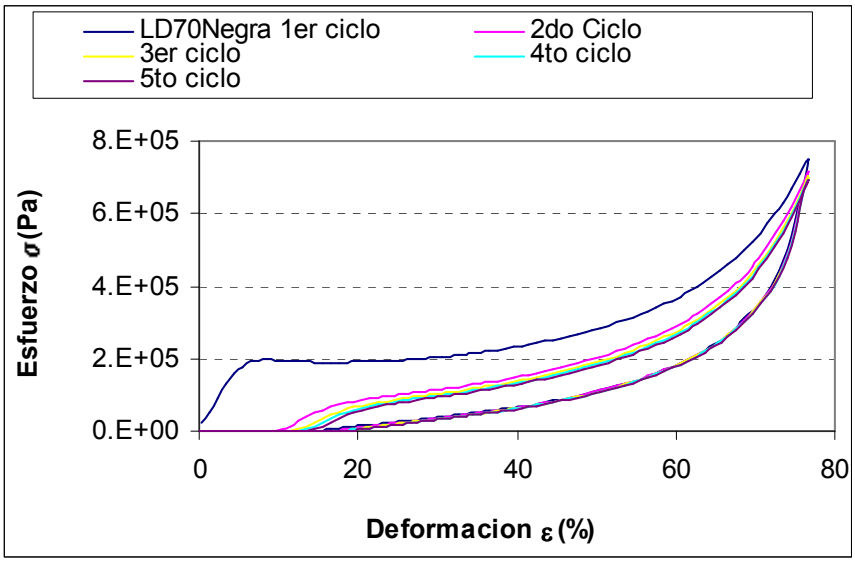


Figura 7.1.10. Curva esfuerzo-deformación típica de los materiales en estudio

La variable característica de esta zona es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación, que para el primer ciclo de carga coincide con el **módulo de elasticidad del material,** E_f **.**

Antes de continuar con el análisis de los valores obtenidos, conviene reiterar que existen diversos factores, unos relacionados con las condiciones de experimentación y otros relacionados con el material, que pueden estar influyendo en la magnitud de E_f. Ello va a implicar el estandarizar las condiciones específicas de experimentación.

a) ***Efecto de los factores relacionados con las condiciones de experimentación sobre E_f.***

Muchos factores relacionados con las condiciones externas de experimentación se mantuvieron constantes a lo largo de la misma. Entre ellos están la velocidad de deformación $\frac{d\varepsilon}{dt}$ (0.1 s^{-1}), la temperatura de realización del experimento T (20 ºC) y la humedad relativa (50 %). Estas condiciones particulares responden a una optimización previa (referencia 31). La influencia de la temperatura se estudió mediante el análisis

dinámico-mecánico (apartado 5.3.8), y los efectos relacionados con la velocidad de deformación pueden encontrarse en trabajos previos realizados en el Departamento[31]. El único factor de este tipo considerado en este apartado, fue la historia mecánica de las muestras.

Efecto de la historia mecánica.

En primer lugar con este concepto nos referimos a la influencia que tiene sobre el estado y consecuente comportamiento del material, el haberle sometido a solicitaciones mecánicas previas. Para estudiarlo se realizaron y analizaron una serie de medidas sucesivas esfuerzo-deformación sobre el material, representándose las correspondientes curvas. La figura 7.1.10 ilustra este ciclo de experiencias para la espuma LD70Negra.

Una evaluación cuantitativa de la pendiente de la zona inicial de la curva esfuerzo-deformación (E_f^i) para cada uno de los ciclos de carga, permite calcular dicho valor en cada ciclo para distintas muestras. La figura 7.1.11 ilustra esta dependencia para las espumas LD en una serie de cinco ciclos por muestra; a partir de ella se puede concluir que:

- El módulo de Young cae abruptamente entre el primer y segundo ciclo de carga, manteniéndose aproximadamente constante para los ciclos posteriores.

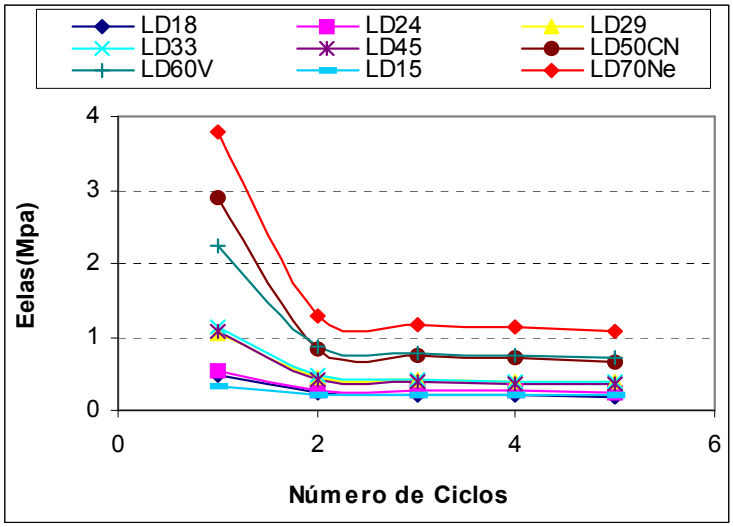


Figura 7.1.11. Pendiente de la zona inicial de la curva esfuerzo deformación, de las espumas LD en cada uno de los ciclos de carga. V = verde; N = negra.

Los porcentajes de caída para los valores de E_f entre el primer y el quinto ciclo de carga, para cada una de las espumas estudiadas, están recogidos en la tabla 7.1.1 Los resultados para el módulo de elasticidad indican cambios que van desde un 32.4% hasta un 77.5 %, dependiendo de la densidad y del tipo de espuma.

El resultado anterior, en nuestra opinión, puede ser de gran utilidad en las investigaciones y ensayos industriales, pues evidencia que los datos obtenidos en el primer ciclo de carga no pueden utilizarse para el diseño de aplicaciones en las cuales el material vaya a estar sujeto a varios ciclos de carga. Por lo tanto, en este tipo de materiales, siempre es necesario una caracterización que tenga en cuenta la historia mecánica a la que puede estar previamente sometido el material.

Espuma	**E_f (MPa) 1er ciclo**	**ΔE_f (%) 1-5 ciclo**	**Espuma**	**E_f (MPa) 1er ciclo**	**ΔE_f (%) 1-5 ciclo**
LD15	0.3	42.3	MP24	0.6	61.5
LD18	0.5	59.8	MP45Azul	1.5	78.3
LD24	0.5	52.1	HL34	2.2	70.6
LD29	1.0	63.1	HL47	2.4	71.1
LD33	1.1	65.7	HD30	2.8	75.5
LD45	1.1	66.0	VA25	0.2	32.4
LD50CNNegra	2.9	77.5	VA35	0.5	52.3
LD60Verde	2.2	67.9	VA65	1.4	58.7
LD70Negra	3.8	71.9	EV50Naranja	0.4	48.7

Tabla 7.1.1 Módulo de elasticidad E_f en el primer ciclo de carga y *porcentaje de disminución* ΔE_f *del valor de* E_f *entre el primer y el quinto ciclo.*

b) ***Efecto de los factores relacionados con el material.***

Los resultados expuestos en **a)** indican que la respuesta mecánica del material está subordinada al número de ciclo. Por esta razón, resulta importante estudiar la dependencia de las propiedades mecánicas con las características propias de cada material, no sólo en el primer ciclo sino también en ciclos posteriores. En este trabajo se han elegido como datos representativos de la elasticidad de cada muestra los correspondientes a los ciclos primero y quinto (E_f^1, E_f^5).

Los datos correspondientes al primer ciclo nos interesa considerarlos por una serie de motivos:

En primer lugar, son los datos que habitualmente encontramos en la bibliografía. En segundo lugar, porque nos dan las propiedades mecánicas del material sin ninguna deformación previa (aparte de las que pudiera haber sufrido durante su transporte y

almacenado), por lo que son los valores que mejor pueden correlacionarse con los modelos teóricos que tratan de predecir el comportamiento mecánico de los materiales celulares. Por último, en el apartado 7.2 compararemos los módulos de elasticidad obtenidos en ensayos de impacto con los de ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación; para efectuar dicha comparación necesitaremos los resultados medidos en el primer ciclo.

En relación con los valores asociados al quinto ciclo, debemos decir que son más reales y desde luego completamente necesarios cuando lo que se pretende es obtener información acerca del cambio en las propiedades mecánicas, de este tipo de productos, en aplicaciones en las que las espumas vayan a estar sometidas a cargas repetidas; situaciones por otra parte muy normales en el uso de estos materiales.

Efecto de la densidad.

En la figura 7.1.12 está representado el módulo de elasticidad (E_f^1) para cada familia de espumas estudiadas. Estos valores también están referidos en la tabla 7.1.1. A partir de la figura y como era de esperar, se puede decir que:

- En espumas de una misma familia, el modulo de Young (E_f^1) crece cuando aumenta la densidad.

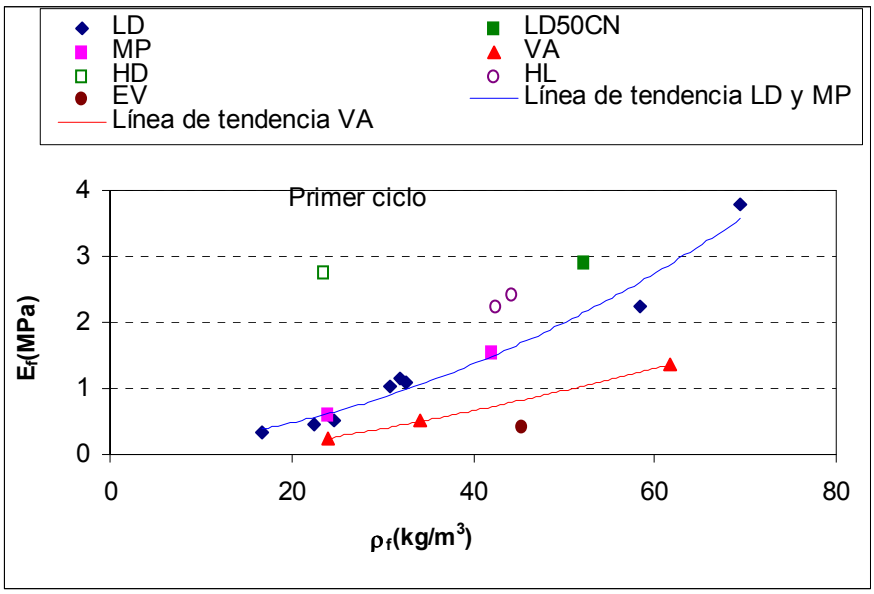


Figura 7.1.12. Variación del módulo de elasticidad de las espumas E_f con la densidad del material

Los valores del módulo varían desde 0.2 MPa para las espumas menos densas hasta 4 MPa para las más densas. Son valores muy pequeños comparados con el módulo del polímero base que conforma la espuma (210MPa).

La figura 7.1.13 representa el módulo de elasticidad en el quinto ciclo E_f^5, con la densidad de la espuma. Los resultados son similares a los obtenidos para E_f^1, pero con valores más pequeños para E_f^5.

Las variaciones de E_f entre el primer y el quinto ciclo $\Delta(E_f^{1-5})$ en función de la densidad y para cada una de las familias de espumas están ilustradas en la figura 7.1.14. Aun cuando no hay una clara tendencia de $\Delta(E_f^{1-5})$ con la densidad, es posible que este porcentaje esté influenciado por el tamaño medio de la pared celular, al menos para densidades menores de 30 kg/m^3 donde la forma de la curva de ΔE es similar a la del tamaño medio de pared celular ξ (figura 5.2.6). Para densidades mayores el comportamiento es diferente.

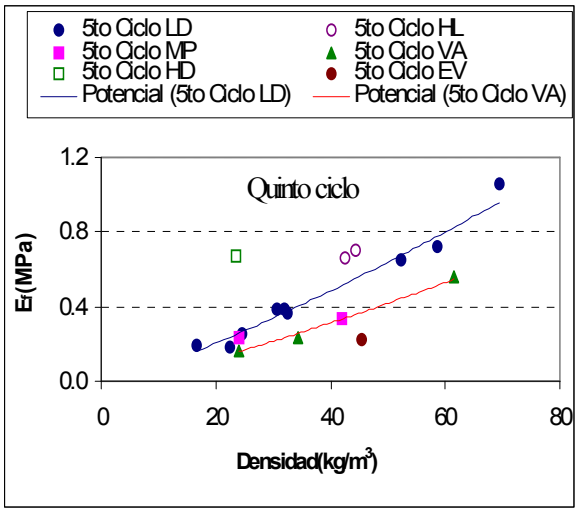


Figura 7.1.13. Variación del módulo de elasticidad con la densidad, en el quinto ciclo, para todas las espumas estudiadas.

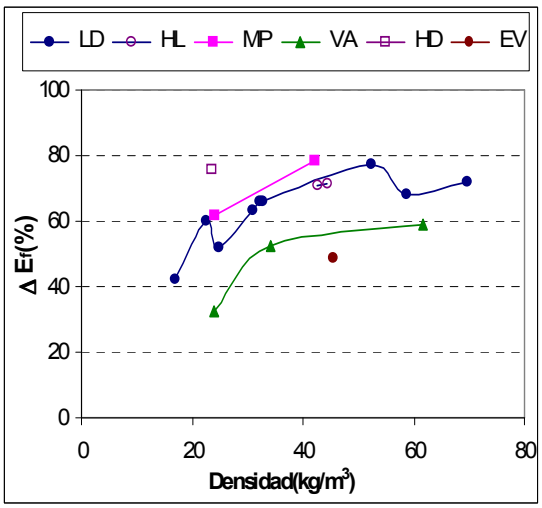


Figura 7.1.14. Porcentaje de cambio en el módulo de elasticidad entre el primer y el quinto ciclo en función de la densidad, para todas las espumas estudiadas.

Efecto de la composición química.

En esta investigación las muestras tienen base poliolefínica (LDPE y HDPE) además de las obtenidas a partir del copolímero etileno acetato de vinilo (EVA). Nuestro estudio ha considerado esta diferencia composicional, pero se hace necesario mantener en las muestras elegidas una idéntica densidad e índice de cristalinidad.

Tener la misma cristalinidad en muestras de diferente composición química es difícil, sobre todo si se tiene en cuenta que para ello, ha de someterse a las muestras a diferentes condiciones de enfriamiento, enfriado brusco o cristalización en condiciones isotermas. Otros factores que dificultan poder tener la misma cristalinidad son la distribución de pesos moleculares, el grado de ramificación y la regularidad estructural de las cadenas, que para las espumas basadas en LDPE y VA son evidentemente diferentes.

Con todo lo anterior, se aprecia que no se dispone de muestras que cumplan con estas condiciones no pudiéndose valorar el efecto de la composición química sobre E_f. Se ha querido hacer referencia a la composición química, toda vez que es posible una dependencia de E_f con este factor y que de momento se dejará para realizar posteriormente. Omitiremos el análisis respecto a este factor sobre las propiedades mecánicas del material determinadas en este apartado.

Efecto de la cristalinidad.

Es de suponer que la resistencia mecánica de los materiales celulares esté controlada por la propia resistencia de los elementos que la forman. En materiales de dos fases como los aquí estudiados (espumas) la resistencia intrínseca de las paredes y aristas de la celda es un factor que puede marcar la diferencia en el módulo de elasticidad, incluso en muestras de aproximadamente la misma densidad. En un intento por apreciar esto se ha representado el módulo de elasticidad en el primer ciclo (E_f^1) en función de la cristalinidad para muestras con densidades aproximadamente iguales. La figura 7.1.15 ilustra los resultados obtenidos.

A partir de esta figura se puede afirmar que las muestras más cristalinas tienen mayor rigidez mecánica.

En la figura 7.1.15 se ha incluido las muestras EV50 y VA25 que son de composición química distinta a las basadas en PE (ver apartado 3.5, tabla 3.1). Se observa, que la muestra EV50 cae sobre la recta determinada por los puntos correspondientes a las muestras basadas en MP y HL. Esto sugiere que la composición química en las proporciones consideradas tiene poca influencia sobre E_f. En nuestra opinión, el efecto de dicho parámetro es indirecto pues repercute en la facilidad para la cristalización del material base y es este ordenamiento cristalino quien parece tener un

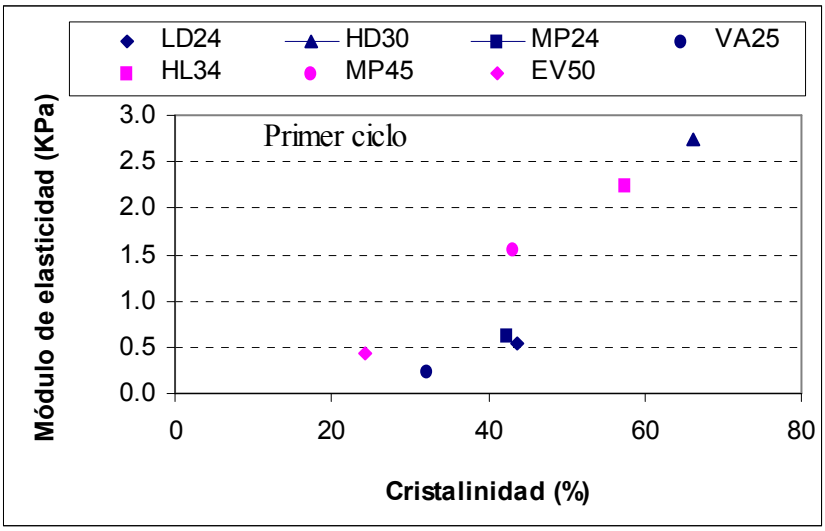


Figura 7.1.15. Variación del módulo de elasticidad con la cristalinidad para muestras de aproximadamente 24 kg/m3 (color azul) y 45 kg/m^3 (color rosa)

efecto evidente sobre la resistencia mecánica del material. Por ejemplo, es bien conocido que la inclusión de unidades de acetato de vinilo en la cadena de PE reduce la regularidad estructural de esta y ello da lugar a materiales con una menor capacidad para cristalizar. Para la muestra VA25 ocurre lo mismo que para la muestra EV50; la desviación a partir de la recta obtenida con los puntos correspondientes a las muestras LD24, MP24, y HD30, apenas es apreciable.

De lo anterior se puede deducir que:

- La cristalinidad produce cambios importantes en el módulo de elasticidad de las espumas.
- La composición química podría estar influyendo sobre el módulo de elasticidad de las espumas debido a la distinta cristalinidad propia de materiales con distinta estructura molecular.
- El módulo de elasticidad varía de manera aproximadamente lineal con el índice de cristalinidad.

7.1.3.2. Punto de colapso.

La variable característica estudiada es el esfuerzo de colapso σ_c. Su dependencia con los factores relacionados con las condiciones de experimentación y con los factores relacionados con el material, es expuesta a continuación.

a) ***Efecto de los factores relacionados con las condiciones de experimentación.***

Efecto de la historia mecánica.

A partir de la figura 7.1.10 se puede apreciar que el punto de colapso está claramente definido para el primer ciclo de carga. Sin embargo, en los ciclos posteriores dicho punto no está bien resuelto. Esto quiere decir que despues de colapsar, la espuma no vuelve a comportase de forma similar a cuando no había sido sometida a esfuerzo alguno. Este comportamiento es característico de todas las espumas estudiadas. El tipo de colapso presentado por la mayoría de las espumas fue elástico. Esto se deduce observando el carácter suave del hombro en la curva esfuerzo-deformación. Las espumas LD50CNNegra, LD70Negra, HD30Blanca y las basadas en mezclas (HL) presentan un pico más pronunciado que las otras espumas estudiadas, pero es difícil valorar si en ellas el colapso es de tipo plástico. Estas espumas se han evaluado como si colapsaran elásticamente. Otra forma de inferir que la mayor parte de las espumas colapsan elásticamente se deduce cuando se comprueba que la densidad de la mayor parte de nuestros materiales no superan los 60 kg/m^3 [23].

Una evaluación cuantitativa del esfuerzo de colapso se realizó para los ciclos primero y quinto (σ_c^1, σ_c^5) (tabla 7.1.2). Las diferencias entre σ_c^1 y σ_c^5, determinadas a partir del intercepto con el eje de las ordenadas de la recta $\sigma = \sigma_c + K/(1-\varepsilon-\frac{\rho_f}{\rho_s})$ para cada uno de estos ciclos, fue evaluada y los porcentajes de diferencia entre ellos se recogen en la tabla 7.1.2.

Los resultados indican cambios que van desde un 65% hasta un 130% dependiendo de la densidad y del tipo de material.

Espuma	σ_c (KPa) 1er ciclo	$\Delta\sigma_c$ (%) 1-5 ciclo	Espuma	σ_c (KPa) 1er ciclo	$\Delta\sigma_c$ (%) 1-5 ciclo
LD15	13.8	75.6	MP24	25.3	109.8
LD18	16.4	117.0	MP45Azul	52.9	95.0
LD24	23.3	100.8	HL34	119.5	104.9
LD29	40.5	90.9	HL47	134.5	101.3
LD33	43.6	84.8	HD30	103.9	103.6
LD45	43.0	85.8	VA25	8.3	128.0
LD50CNNe	115.8	88.5	VA35	19.8	75.5
LD60Verde	91.6	82.2	VA65	60.2	65.2
LD70Ne	154.4	83.0	EV50Na	19.4	70.0

Tabla 7.1.2. Esfuerzo de colapso σ_c y porcentaje de disminución de σ_c entre el primer y el quinto ciclo, $\Delta\sigma_f$. Ne = negra; Na = naranja.

b) ***Efecto de los factores relacionados con el material.***

Efecto de la densidad.

En la figura 7.1.16 se ha representado el esfuerzo de colapso en el primer ciclo (σ_c) para cada familia de espumas estudiadas. A partir de la figura puede apreciarse que:

- Para espumas de una misma familia se necesita un mayor esfuerzo para colapsar una espuma más densa que una menos densa.

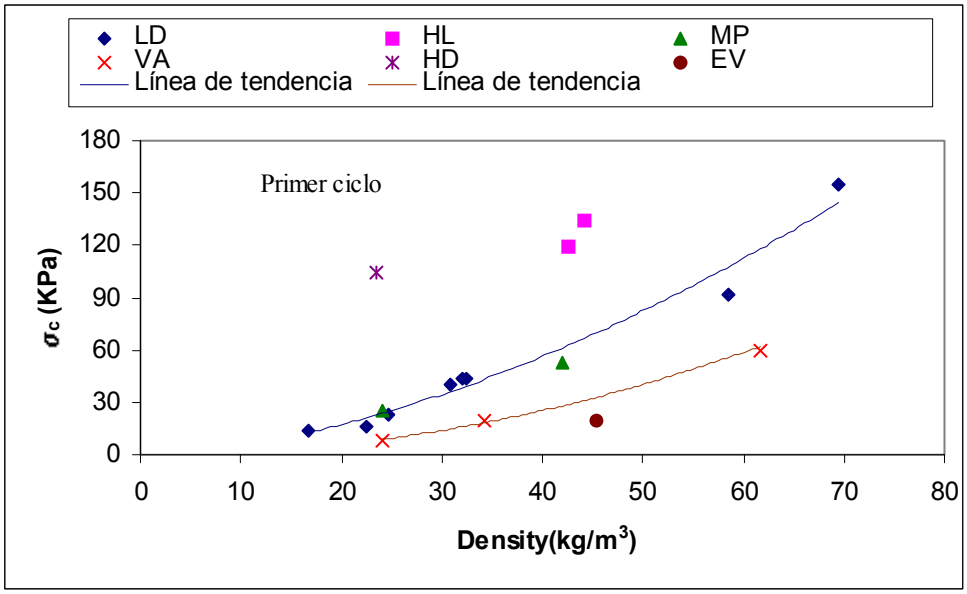


Figura 7.1.16. Variación del esfuerzo de colapso de las espumas σ_c^1 con la densidad del material.

Efecto de la cristalinidad.

La figura 7.1.17 ilustra el esfuerzo de colapso como función de la cristalinidad para muestras con densidades aproximadas de 24 y 45 kg/m^3. Puede apreciarse que se necesita un menor esfuerzo para colapsar la estructura celular de materiales al disminuir la cristalinidad.

Nuevamente, aunque las muestras basadas en el copolímero etileno acetato de vinilo son químicamente diferentes, sus valores para el esfuerzo de colapso se apartan muy poco de la recta determinada para las muestras basadas en PE. De lo anterior y a partir de la figura 7.1.17 se puede deducir que:

- La cristalinidad produce fuertes cambios en el esfuerzo de colapso de las espumas. Es obvio que esto se traduce en que la cristalinidad influye fuertemente en el esfuerzo de colapso de la estructura celular, pues en ella es donde tiene lugar el

crecimiento cristalino. El mecanismo físico involucrado en el colapso de los materiales es el alabeo o "buckling" de las aristas celulares; este depende de las características geométricas de las aristas pero también de la rigidez de estas. Así, se necesita más esfuerzo para alabear un material cristalino que uno completamente amorfo, cuando estos tienen las mismas características geométricas y similar composición química.

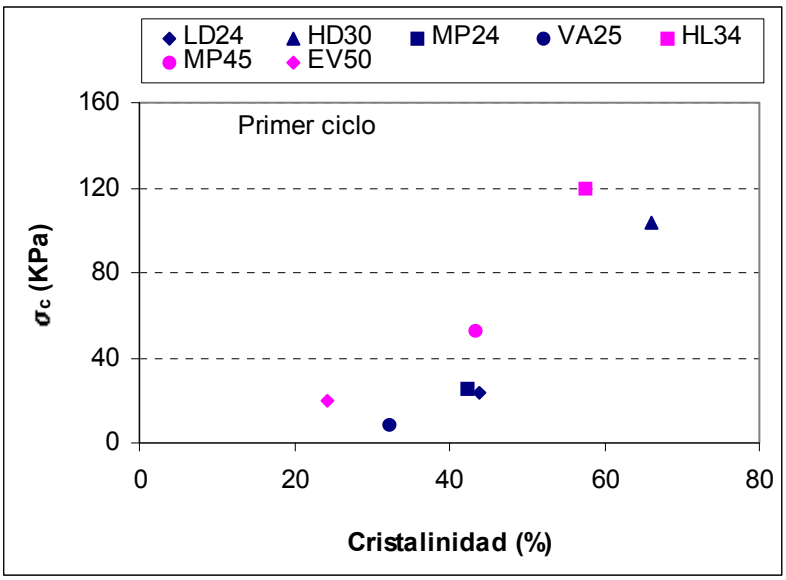


Figura 7.1.17. Esfuerzo de colapso versus cristalinidad para muestras de aproximadamente 24 kg/m^3 (color azul) y 45 kg/m^3 (color rosa)

Las muestras comparadas en la figura 7.1.17 satisfacen la condición de igual densidad pero ellas dejan notar algunas diferencias en cuanto al espesor de sus paredes celulares; por ello, en principio, no toda la variación observada en esta figura puede ser atribuible al efecto de la cristalinidad.

De lo anterior se puede deducir que:

- El esfuerzo de colapso en espumas de la misma densidad varía de forma aproximadamente lineal con la cristalinidad.

7.1.3.3. Zona pos-colapso.

Las variables significativas en esta zona de la curva, son la energía absorbida por la espuma hasta un valor del esfuerzo mayor que el esfuerzo de colapso, y la presión efectiva del gas dentro de las celdas del material. Los efectos de los diversos factores sobre la primera de estas características se presentarán a continuación. La presión del gas

en el interior de las celdas, a priori, ha de ser constante a menos que ocurran fenómenos de difusión. Estos fenómenos, estimamos no ocurren en la escala de tiempo de la experimentación (≅ 1 minuto)[1].

a) ***Efecto de los factores relacionados con las condiciones de experimentación sobre la energía.***

Efecto de la historia mecánica.

Es sabido que la mayor cantidad de energía absorbida por una espuma polimérica (W_a), ocurre en la zona pos-colapso. De la observación de la figura 7.1.10, se deduce que la energía absorbida, evaluada como el área bajo la curva esfuerzo-deformación, cambia muy poco entre los ciclos segundo y quinto; por esto se elegirán como valores representativos de esta variable los correspondientes a los ciclos primero y quinto. La figura 7.1.18 es un diagrama que ilustra la energía absorbida en los ciclos primero y quinto hasta una deformación del 50%.

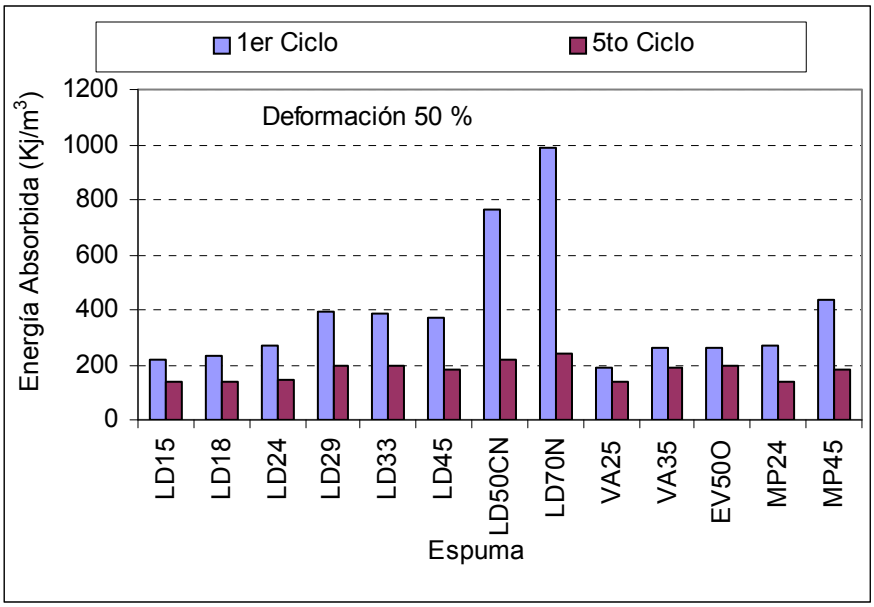


Figura 7.1.18. Energía absorbida por unidad de volumen en los ciclos primero y quinto, hasta una deformación del 50 %.

Para cada una de las espumas se observa una disminución del valor de esta magnitud cuando la muestra ha experimentado deformaciones previas.

En la tabla 7.1.3 se recogen los valores de la energía absorbida en el primer ciclo hasta un 50 % de deformación así como su disminución porcentual entre el primer y quinto ciclo de carga.

Espuma	W_a (Kj) 1er ciclo	ΔW_a (%) 1-5 ciclo	Espuma	W_a (Kj) 1er ciclo	ΔW_a (%) 1-5 ciclo
LD15	221.7	37.3	HL34	37.3	-
LD18	235.6	41.1	HL47	41.1	-
LD24	266.4	44.9	HD30	44.9	-
LD29	390.8	49.6	MP24	49.6	269.3
LD33	386.7	50.0	MP45Azul	50.0	438.5
LD45	371.0	51.7	VA25	51.7	186.2
LD50CNNe	764.6	71.9	VA35	71.9	261.0
LD60Verde	663.2	100.0	VA65	100.0	-
LD70Ne	991.5	76.1	EV50Na	76.1	261.5

*Tabla 7.1.3. Energía absorbida (W_a) hasta un 50 % de deformación. Disminución porcentual de la energía absorbida entre el primer y quinto ciclo (**ΔW_a**). Ne = negra; Na = naranja. Las celdas sin datos significan que no pudo ser evaluada la diferencia porcentual.*

b) *Efecto de los factores relacionados con el material sobre la energía.*

Efecto de la densidad.

En la figura 7.1.19 está representada la energía absorbida por las espumas, en función de la densidad, para tres valores distintos del esfuerzo superiores al esfuerzo de colapso. A partir de la figura se puede apreciar que la energía disminuye con la densidad cuando el esfuerzo no es el suficiente para deformar a la espuma más de un 50 %. Para esfuerzos tales que la deformación supere este valor, la energía absorbida no presenta una tendencia clara con la densidad. Las explicaciones a este hecho serán comentadas posteriormente.

Una forma más práctica de evaluar la energía absorbida, es utilizar los diagramas de absorción de energía, que definíamos en el capitulo dedicado a las técnicas experimentales (capítulo 4, apartado 4.3.3.1.). La figura 7.1.20 ilustra estos diagramas de absorción para las espumas LD. A partir de ellos, se puede elegir la espuma óptima para un valor determinado del esfuerzo. Así, y para cada tipo de material se puede obtener la relación entre la energía absorbida W_a y el esfuerzo σ ($W_a = a + b\sigma$) para la espuma optima y para el primer ciclo de carga. Esto permite elegir la espuma de densidad adecuada en una aplicación particular.

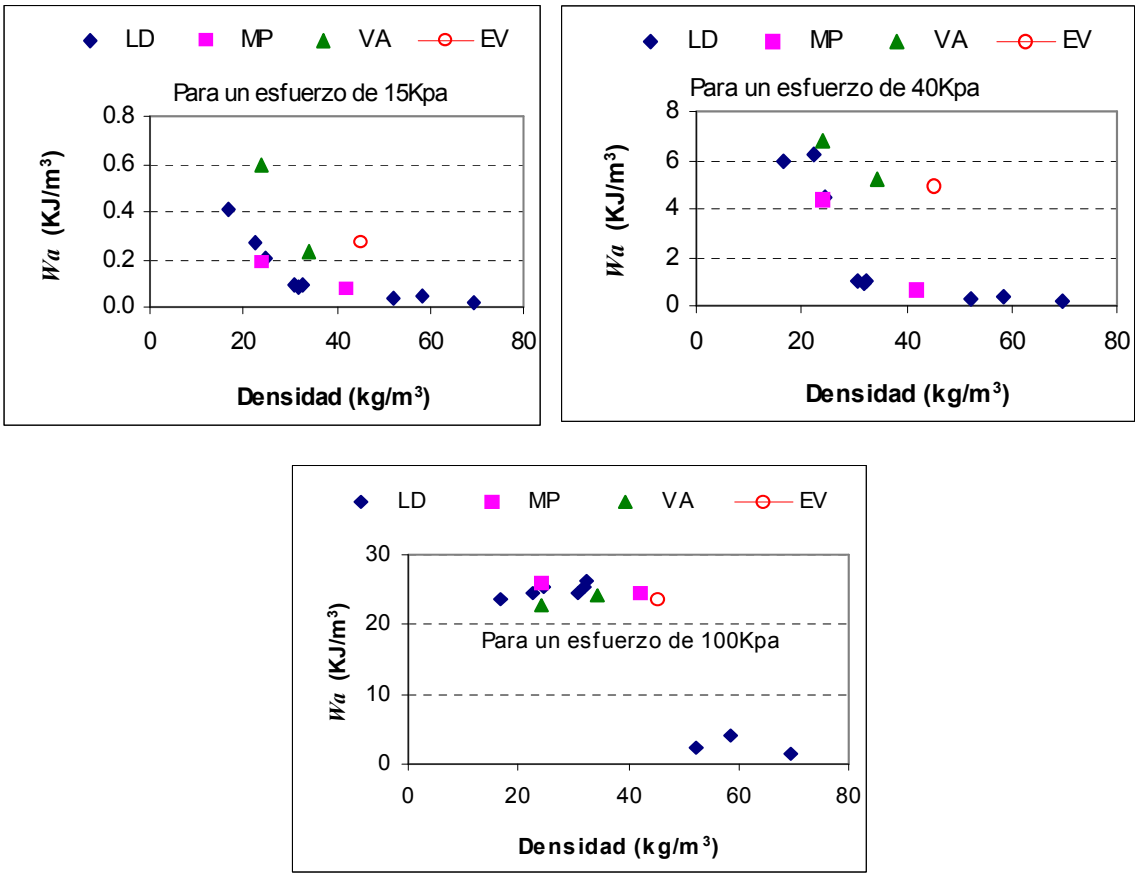


Figura 7.1.19. Valores de la energía absorbida en función de la densidad para tres valores de esfuerzo (15, 40 y 100 KPa)

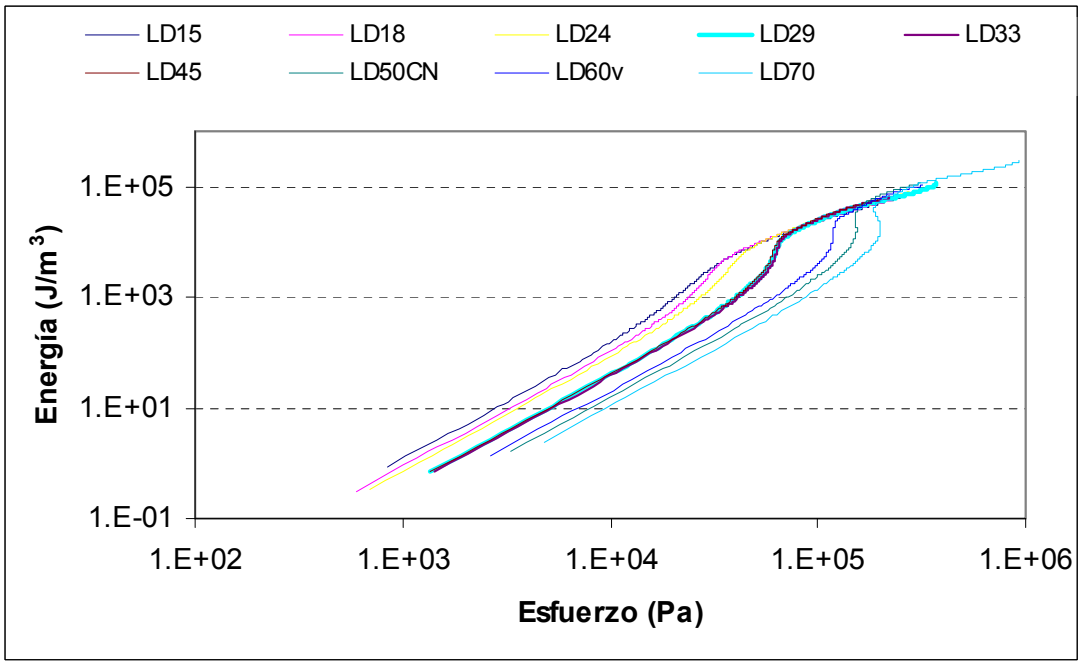


Figura 7.1.20. Diagramas de absorción de energía para las espumas basadas en LDPE.

La figura 7.1.21 ilustra dicha relación para las espumas LD y MP. En esta figura también se ha comparado el comportamiento de las espumas LD y MP con las del copolímero etileno acetato de vinilo, para algunos niveles del esfuerzo aplicado.

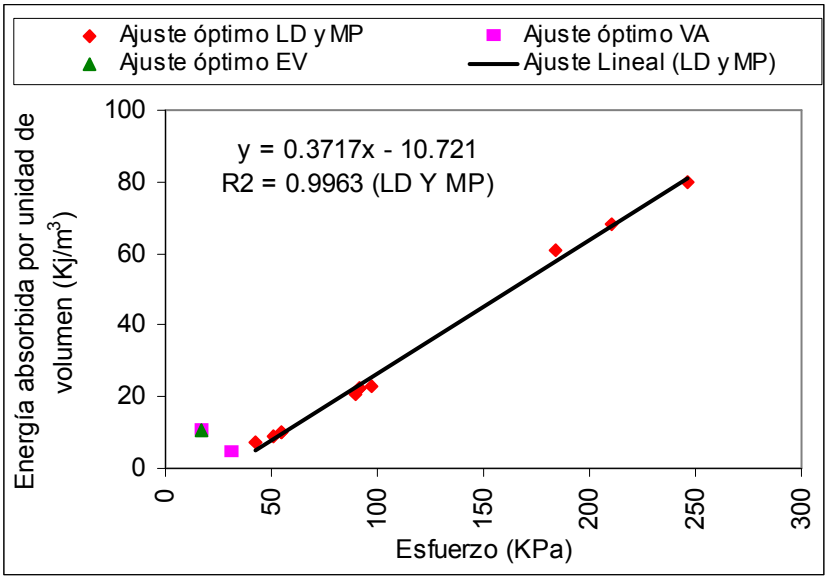


Figura 7.1.21. Diagrama que permite elegir la espuma óptima para un esfuerzo dado.

c) *Efecto de los factores relacionados con las condiciones de experimentación sobre la presión del gas en las celdas.*

<u>Efecto de la historia mecánica.</u>

La figura 7.1.22 ilustra los ajustes en la zona pos-colapso para el primer ciclo, y para espumas comparables en densidad LD24, MP24, VA25 y EV35, con una ecuación de la forma:

$$\sigma_c^f = M + N\frac{\varepsilon}{\left(1-\varepsilon-\rho_f/\rho_s\right)} \qquad (7.1.26)$$

A partir de la figura se aprecia que esta zona queda bien descrita por una ecuación como la previa. M representa el esfuerzo de colapso de la espuma y ya se discutieron anteriormente los resultados acerca de este parámetro. Por comparación con la ecuación 7.1.21, N es la presión al interior de los poros. Cuando se hace este ajuste y se tiene en cuenta que el coeficiente de Poisson (ν) de las espumas no es nulo, entonces N es la presión al interior de los poros multiplicada por ($1-2\nu$), como está establecido

según la ecuación 7.1.23. En este apartado nos centraremos en evaluar la presión efectiva obtenida utilizando la ecuación 7.1.26.

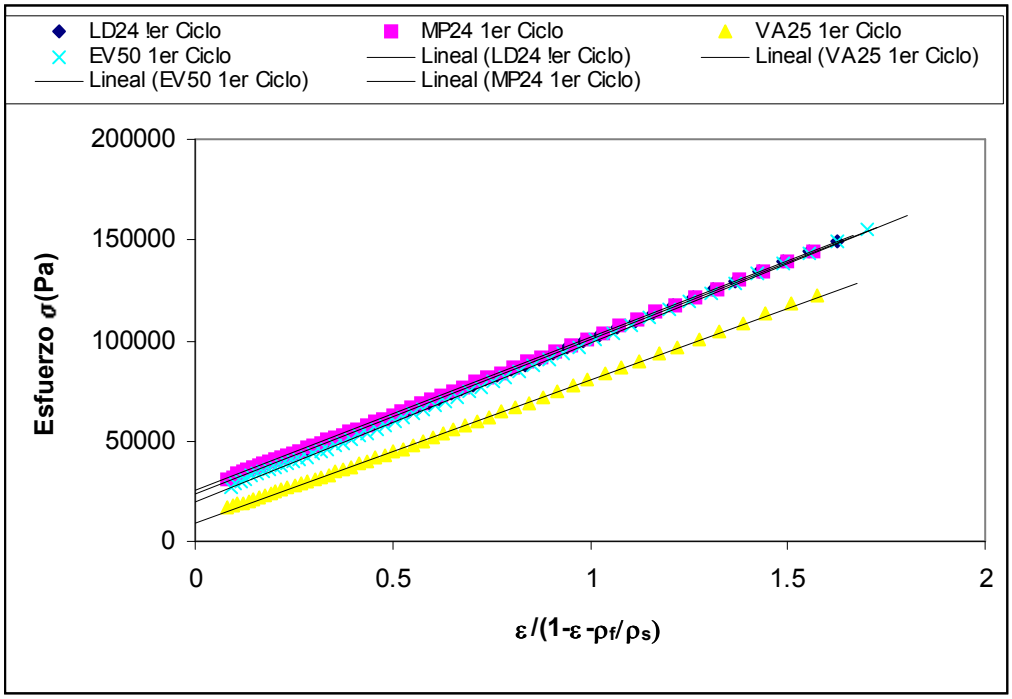


Figura 7.1.22. Ajuste de la zona Pos-colapso. Espumas LD24, MP24, VA25 y EV50.

La tabla 7.1.4 registra los valores de N para cada una de las espumas estudiadas en el primer ciclo, así como la cantidad (en kPa) que aumenta este valor cuando la espuma ha sido sometida a cinco ciclos de carga. A partir de estos resultados se puede decir:

- Para las espumas LD (Excepto LD50CNNegra, LD60Verde y LD70Negra), MP, VA y EV, la presión no cambia apreciablemente después de que la muestra ha sido sometida a cinco ciclos de carga. Esto es una consecuencia, por una parte, del corto tiempo de ensayo en el cual la difusión no tiene lugar y por otra, de que el mecanismo de colapso en estos materiales es principalmente elástico.
- En las espumas LD50CNNegra, LD60Verde, LD70Negra, HD y HL el cambio en la presión al interior de las celdas, después de cinco ciclos, es más significativo que para las otras espumas bajo estudio.
- En las espumas LD (Excepto LD50CNNegra, LD60Verde y LD70Negra), MP, VA y EV, el valor determinado de la presión inicial al interior de los poros, según la ecuación 7.1.21, es menor que el valor de la presión atmosférica (101 KPa). Lo

contrario ocurre para las espumas LD50CNNegra, LD60Verde y LD70Negra, HD y HL, donde la presión inicial así determinada es mayor que la presión atmosférica.

Espuma	N(kPa) 1er ciclo	ΔN(kPa) 1- 5 ciclo	Espuma	N(kPa) 1er ciclo	ΔN(kPa) 1- 5 ciclo
LD15	81.4	2.7	MP24	81.7	7.1
LD18	78.7	1.6	MP45Az	97.4	12.8
LD24	81.1	4.6	HL34	131.0	31.9
LD29	99.8	6.6	HL47	129.7	44.7
LD33	92.4	8.0	HD30	111.5	22.4
LD45	87.1	8.4	VA25	72.2	0.6
LD50CNNe	106.1	21.0	VA35	81.4	0.6
LD60V	108.2	6.8	VA65	98.0	4.4
LD70Ne	131.9	29.8	EV50Na	80.8	0.3

Tabla 7.1.4. Valores de N obtenidos por ajuste de la zona pos-colapso a partir de la ecuación 7.1.26. N coincidiría con la presión en el interior de los poros P_0 según la ecuación 7.1.21 y con $P_o(1-2\nu)$ según la ecuación 7.1.26. Ne = negra; Na = naranja; Az = azul.

7.1.3.4. Zona de densificación.

Efecto de la historia mecánica.

De la observación de la figura 7.1.10, se establece que la densificación es constante para todos los ciclos de carga. Esto ha de ser así si se tiene en cuenta que el mecanismo asociado a esta zona es el contacto físico de las paredes celulares superiores e inferiores y esto, para una misma espuma, ha de ocurrir a la misma deformación, independiente del ciclo de carga.

Efecto de la densidad.

Ya se había citado en 7.1.1.4, que los límites de la zona de densificación dependen de la densidad de la espuma. Una evaluación cuantitativa de este hecho se registra en la figura 7.1.23 para las espumas estudiadas. A partir de esta figura se puede establecer que:

- La deformación de densificación varía en forma aproximadamente lineal con la densidad para las espumas LD. Por carecer de suficientes muestras en las otras espumas estudiadas, no se ha podido hacer esta valoración.
- La densificación ocurre a menores deformaciones cuando la densidad del material aumenta.

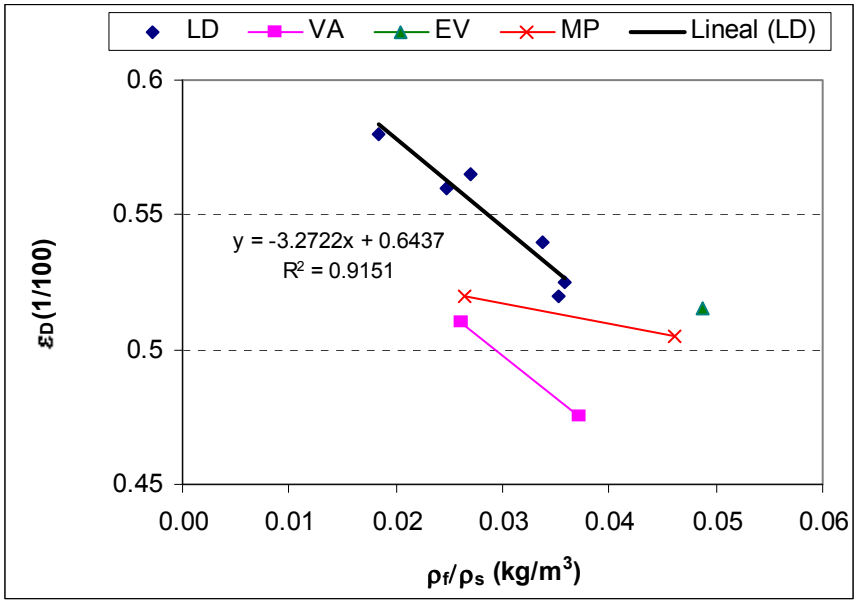


Figura 7.1.23. Ajuste de los valores experimentales para la deformación de densificación con la densidad relativa de las espumas.

7.1.3.5. Deformación residual.

Un parámetro importante cuando se intenta explicar el comportamiento mecánico de estos materiales es la deformación residual. Esta ha sido evaluada como ya se explicó en el capítulo 4 (apartado 4.3.3.1). Los materiales cuando son sometidos a diversos ciclos de carga y descarga no se recuperan totalmente, lo que en principio se debe a su carácter viscoelástico y a posibles variaciones en la estructura morfológica de la matriz durante el esfuerzo.

Una representación gráfica de este valor para los materiales estudiados se puede observar en la figura 7.1.24. Los valores están registrados en la tabla 7.1.5.

A partir de esta figura se puede decir:

- Las espumas más densas recuperan peor que las espumas menos densas.
- La deformación residual es aproximadamente la misma después del segundo ciclo, es decir, la muestra no recupera el cien por cien - al menos en la escala de tiempo de experimentación - una vez que ha sido sometida a esfuerzos previos.
- Las espumas basadas en el copolímero etileno acetato de vinilo (EVA) se recuperan mejor que las basadas en polietileno, mientras que las espumas que contienen HDPE son las que peor se recuperan.

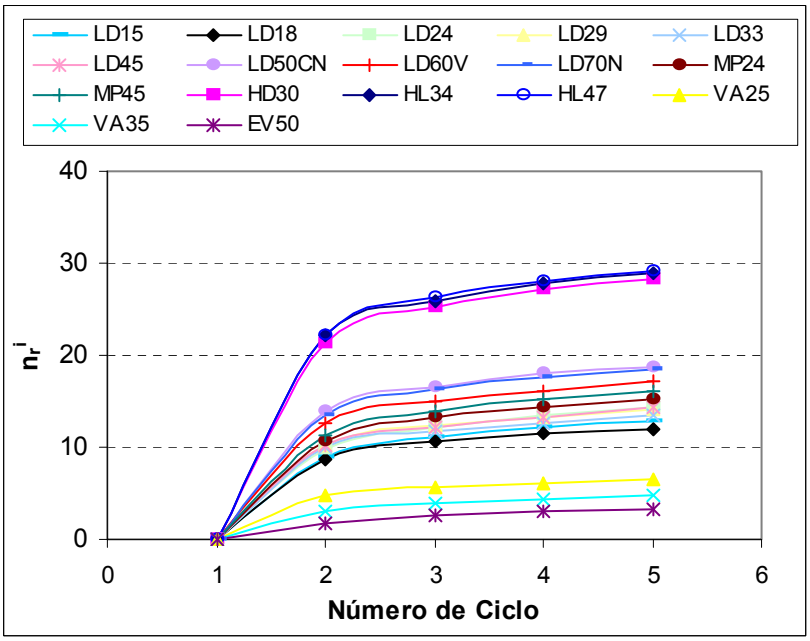


Figura 7.1.24. Variación de la deformación residual n_r^i con el número de ciclo para todas las espumas estudiadas

	n_r^i	Número de ciclo				
		1	2	3	4	5
ESPUMAS	LD15	0	8.9	11	12.1	12.9
	LD18	0	8.7	10.7	11.6	11.9
	LD24	0	9.84	12.24	13.45	14.3
	LD29	0	10.3	12.3	13.3	14.1
	LD33	0	9.96	11.7	12.7	13.55
	LD45	0	10.3	12.23	13.3	14.35
	LD50CN	0	13.85	16.55	18	18.7
	LD60V	0	12.56	15	16.15	17.1
	LD70Ne	0	13.5	16.2	17.6	18.4
	HL34W	0	22.2	26.0	27.9	29.0
	HL47W	0	22.1	26.2	28.1	29.2
	HD30W	0	21.3	25.1	27.1	28.3
	MP24W	0	10.6	13.2	14.4	15.2
	MP45Bl	0	11.3	14.0	15.2	16.1
	VA25W	0	4.7	5.6	6.1	6.4
	VA35W	0	3.0	3.9	4.3	4.9
	EV50O	0	1.8	2.7	3.0	3.3

Tabla 7.1.5. Valores de la deformación residual.

7.1.4. CORRELACIÓN TEORÍA – EXPERIMENTO.

7.1.4.1. Zona Lineal.

La figura 7.1.25 incluye los valores del módulo elástico experimental en el primer ciclo E_f^1 (módulo de Young), obtenido para las espumas basadas en LDPE, así como los predichos teóricamente (apartado 7.1.2.1) para la zona lineal. Los valores utilizados para f_s, ρ_f y ρ_s en estas ecuaciones, fueron los obtenidos experimentalmente en las respectivas espumas y planchas sólidas (capítulo 5, apartado 5.2). Los correspondientes a E_s y ν fueron 210 MPa y 0.3 respectivamente (valores publicados en la literatura para polietileno de baja densidad[22,32]). La constante G en el modelo de Gibson y Ashby se tomó igual a 1, tal como fue propuesto por estos autores[19].

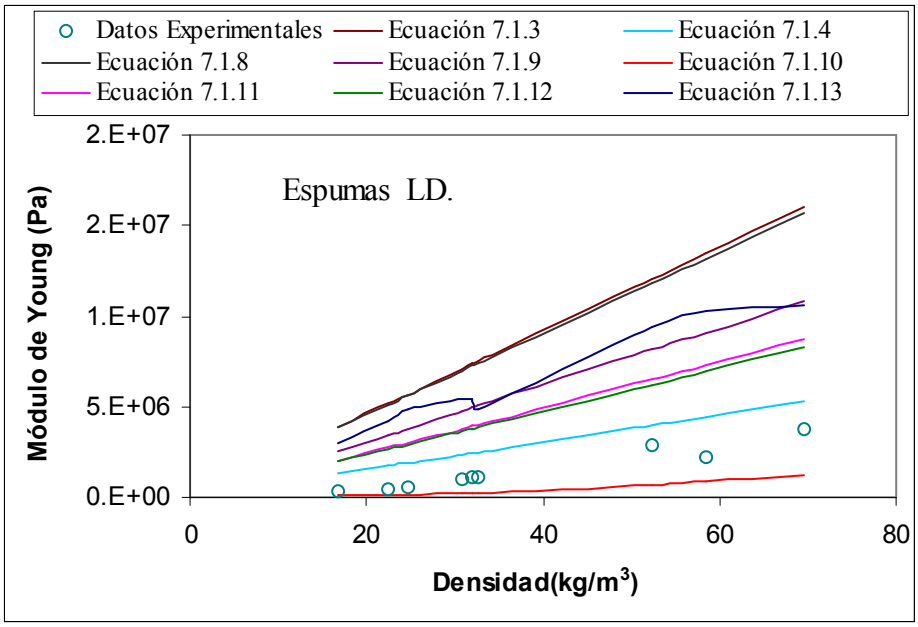


Figura 7.1.25. Valores experimentales y predichos del módulo de elasticidad en el primer ciclo de carga, como función de la densidad de las espumas.

De la observación de la figura 7.1.25 se puede deducir que:

- Todos los modelos expuestos (excepto el modelo de Farber) predicen valores de E_f^1 que están por encima de los valores experimentales. Recordemos que el modelo de Farber predice una variación de E_f^1 con el cuadrado de la densidad relativa de las espumas. Su validez se limita al estudio de espumas de celda abierta o a espumas de celda cerrada con una alta fracción de masa en las aristas. Ninguna de estas dos situaciones se adapta a nuestros materiales por lo que este modelo no resulta útil.

- Los valores de E_f^1 predichos por el modelo de Renz y Ehrensteauz son los que más se aproximan (por encima) a los valores experimentales. Recordemos que este modelo predice una variación lineal con la densidad relativa de las espumas.

De las dos apreciaciones anteriores, donde los valores experimentales de E_f^1 están entre los predichos para una dependencia de E_f^1 con $\left(\rho_f/\rho_s\right)^2$ y los predichos para una dependencia de E_f^1 con $\left(\rho_f/\rho_s\right)$, se deduce que se puede intentar ajustar E_f^1 con una ecuación potencial como la ecuación 7.1.16. La figura 7.1.26 ilustra el ajuste para todas las muestras estudiadas. Los valores utilizados para los módulos del polímero base fueron recogidos en la tabla 2.2 del apartado 2.1.4. Los parámetros G y n, relacionados en la ecuación 7.1.16, también se recogen en la misma figura. A partir de esta representación se puede establecer que para estas espumas el valor de n es intermedio entre 1 y 2 (1.61), indicando que tanto la flexión como el estiramiento de las paredes celulares han de ser mecanismos altamente influyentes en la rigidez de estos materiales.

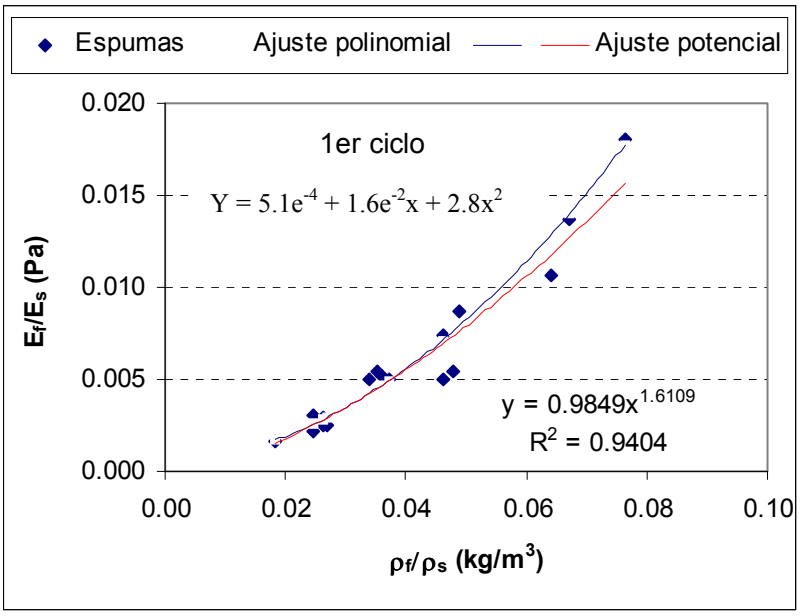


Figura 7.1.26. Ajuste potencial y polinómico para todas las espumas.

Ya habíamos establecido que el modelo de Gibson y Ashby tiene en cuenta estos dos mecanismos. Una forma modificada de este modelo, es elegir un valor de la constante G distinto de 1. El valor de esta constante que mejor ajusta los resultados experimentales

es G igual a 0.197 (coeficiente de correlación 0.686). Como se puede apreciar a partir del coeficiente de correlación, el ajuste no es muy bueno.

Otra alternativa, es intentar ajustar los resultados experimentales del módulo y la densidad relativa a una ecuación polinómica de orden 2. La figura 7.1.26 muestra los resultados del ajuste y por comparación con la ecuación de Gibson y Ashby, se obtienen los valores de las constantes asociadas a cada uno de los mecanismos que contribuyen a la rigidez del material. Los resultados son 61.0 y 0.02 para los parámetros asociados a la flexión de las aristas y estirado de las paredes, respectivamente. Se puede apreciar que las constantes son dispares y están lejos del valor 1 asumido por Gibson y Ashby. Es claro que no se puede descalificar un modelo por diferir de los resultados obtenidos por ajuste, pero lo anterior está sugiriendo que probablemente las constantes asociadas a los mecanismos que contribuyen a la rigidez no sean iguales.

A partir de la ecuación obtenida por ajuste polinomial, es posible evaluar el peso relativo de cada mecanismo de deformación en la rigidez del material. La figura 7.1.27 es un diagrama que ilustra estos porcentajes de influencia. De esta figura es claro que la flexión de las aristas es la que más contribuye a la rigidez del material. En segundo lugar está el estirado de las paredes.

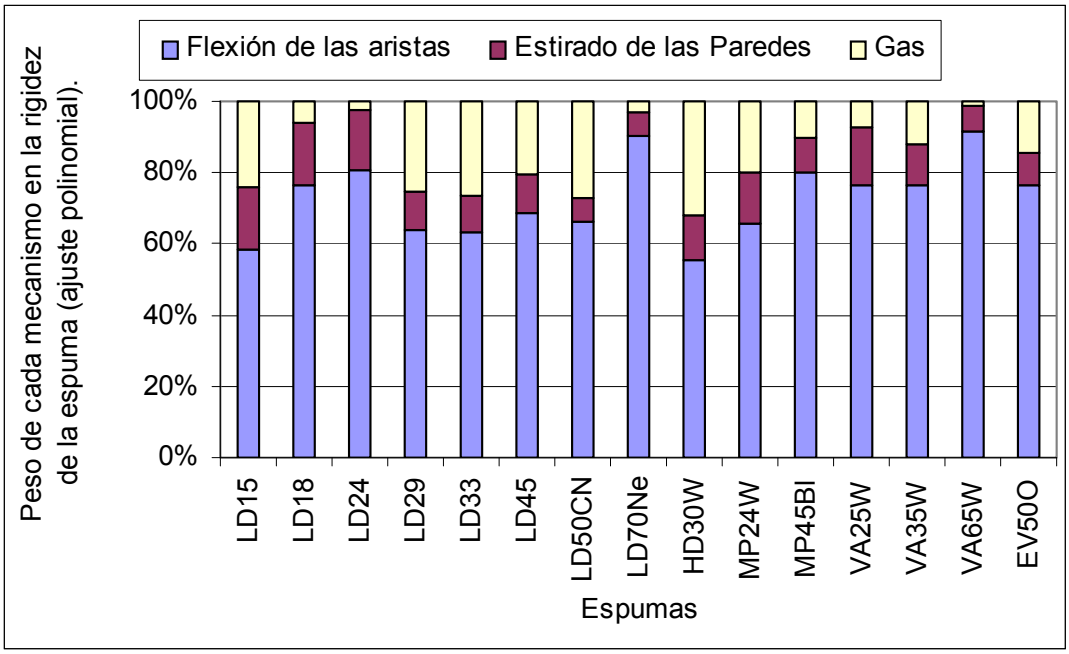


Figura 7.1.27. Peso relativo de cada uno de los mecanismos de deformación en el módulo de elasticidad de la espuma.

Como conclusión de lo visto hasta ahora se puede decir que ninguno de los modelos aquí expuestos (sin parámetros ajustables) predice bien los resultados experimentales.

De cara a encontrar un modelo que sea capaz de predecir dichos resultados, se ha de realizar un estudio más exhaustivo. En esta línea en primer lugar, ha de resaltarse que las ecuaciones anteriores son muy simplistas al no considerar la dependencia del módulo de Young de la espuma con la velocidad de deformación, con el mecanismo de deformación, con la cristalinidad y orientación cristalina, con el tamaño de poro y geometría de estos, con la temperatura, entre otros. Algunas de estas correlaciones estarían consideradas si se analizara la dependencia del módulo del polímero base con estos parámetros.

Por otra parte, no se debe olvidar que durante el proceso de espumado pueden cambiar las propiedades del material base[33]. Por ejemplo, en una plancha sólida la morfología de la fase cristalina es distinta de la que existe en las paredes celulares como fue demostrado en el apartado 5.3.

Mills y Hwang[36] realizaron mediciones de esfuerzo – deformación en espumas de polietileno, observando que el efecto de bajar la temperatura era desplazar hacia arriba toda la curva esfuerzo–deformación, sin cambiar la forma de esta. Esto implica que los valores de E_f así obtenidos varían ligeramente con la temperatura de la muestra.

Se han desarrollado algunos trabajos que tienden a clarificar las posibles relaciones enunciadas anteriormente; entre ellos se encuentra el publicado por R. Bezny and D. J. Green[34]. Estos autores determinaron el módulo E_f en espumas quebradizas y de poro abierto, donde $f_s = 1$. Sus resultados mostraron cambios en E_f que no pudieron ser explicados por la variación en el tamaño medio de poro y más bien fueron atribuidos al distinto valor de E_s del material sólido que compone las aristas celulares, consecuencia del distinto tratamiento térmico que sufren las muestras en su proceso de manufacturación. Morgan[35] también demostró la independencia del módulo de elasticidad con el tamaño medio de poro, al menos en materiales como vidrios celulares de poros cerrados.

En el apartado 6.2 se sugiere un valor de E_s para el material en la matriz, distinto del valor determinado en la plancha sólida

Con este panorama, está claro que no se puede elegir los parámetros característicos de la plancha sólida como los elementos de la matriz polimérica, al menos cuando se quiere predecir con exactitud las propiedades mecánicas de las espumas estudiadas.

7.1.4.2. Punto de Colapso.

La figura 7.1.28 incluye los valores experimentales del esfuerzo de colapso así, como los predichos por el modelo de Gibson y Ashby (ecuación 7.1.18).

De la observación de la figura 7.1.28 se deduce claramente que el modelo de Gibson y Ashby para el esfuerzo de colapso subestima los valores experimentales.

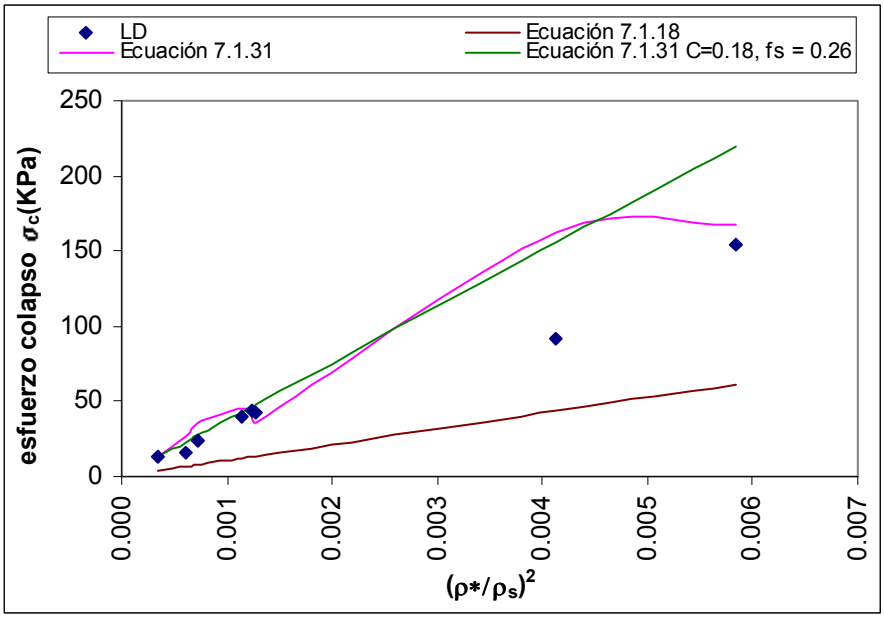


Figura 7.1.28. Esfuerzo de colapso como función de la densidad relativa al cuadrado, para las espumas LD.

Si se considera a las paredes celulares como membranas, el alabeo que estas manifiestan a muy bajas deformaciones (menores que las necesarias para obtener el alabeo de las aristas) les impide que puedan trasmitir esfuerzo en compresión a las aristas celulares. Por esta razón, el colapso de las aristas tiene poco efecto sobre la respuesta de la espuma en el rango de deformaciones de colapso.

Considerando una pared celular de anchura uniforme w, lado a y espesor ξ, la fuerza en compresión necesaria para iniciar el alabeo elástico viene dada por la fórmula de Euler:

$$F_c = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 EI \qquad (7.1.27)$$

donde I es el momento geométrico:

$$I = \frac{w\xi^3}{12} \qquad (7.1.28),$$

El esfuerzo de colapso o esfuerzo necesario para iniciar el alabeo de la pared, viene dado por:

$$\sigma_c = \frac{F_c}{w\xi} \qquad (7.1.29)$$

Por otro lado, ya fue citado en el apartado 5.2.8, que:

$$(1 - f_s)\frac{\rho_f}{\rho_s}\phi = C\xi \qquad (7.1.30)$$

Reemplazando 7.1.27, 7.1.28 y 7.1.30 en 7.1.29 se tiene:

$$\frac{\sigma_c}{E_s} = \frac{1}{12}\left(\frac{2\pi(1 - f_f)B}{C}\right)^2\left(\frac{\rho_f}{\rho}\right)^2 \qquad (7.1.31)$$

La ecuación 7.1.31 es similar a la ecuación 7.1.18 de Gibson y Ashby pero con todas las constantes involucradas en su deducción; esto es $G = \frac{1}{12}\left(\frac{2\pi(1 - f_f)B}{C}\right)^2$.

El factor 2 en la ecuación 7.1.31 aparece al considerar las aristas celulares como vigas apoyadas en sus extremos; $(1-f_s)$ es la fracción de masa en las paredes celulares, B es una constante que relaciona el tamaño de poro con la longitud de la arista (tabla 2.4) y C es una constante geométrica cuyo valor fue determinado como 3.5347 (apartado 5.2.8). Para los valores experimentales de f_s, C=3.5347 y B = 1.1135 (dodecaedros pentagonales), el valor medio de la constante G es 0.18 para todas las espumas.

La figura 7.1.28 ilustra los valores predichos por la ecuación 7.1.31 para cada uno de los valores experimentales de f_s. También se ha incluido una representación de esta ecuación para un valor fijo de f_s igual al valor medio de este para las espumas LD (f_s = 0.26). Las diferencias entre los valores predichos por la ecuación 7.1.31 y los valores experimentales están registrados en la tabla 7.1.6. En esta tabla también se han referido las diferencias entre los valores predichos por el modelo de Gibson y Ashby y los valores experimentales.

A partir de lo anterior se puede establecer que:

- Las diferencias entre el modelo propuesto y los valores experimentales del esfuerzo de colapso son menores que las diferencias entre estos mismos valores y los predichos por el modelo de Gibson y Ashby.
- La constante de 0.05 obtenida por los autores anteriormente citados difiere del valor 0.18 predicho en este trabajo.

Espumas	$100*(1-\sigma_{exp}/\sigma_{ec7.1.31})$	$100*(1-\sigma_{exp}/\sigma_{ec7.1.18})$
LD15	0.7	-291
LD18	37.3	-156
LD24	34.2	-203
LD29	9.6	-238
LD33	1.1	-235
LD45	-21.5	-220
LD50CN	15.0	-234
LD60V	43.6	-111
LD70Ne	8.0	-152
HL34W	34.3	-151
HL47W	-9.1	-162
HD30W	2.0	-277
MP24W	10.5	-247
MP45Bl	9.4	-136
VA25W	52.9	-144
VA35W	41.0	-186
VA65W	30.9	-168
EV50O	-46.2	-225

Tabla 7.1.6. Diferencias porcentuales entre los valores experimentales y los predichos por los modelos propuestos y de Gibson y Ashby. Los resultados son válidos para celdas del tipo dodecaedros pentagonales.

Las diferencias obtenidas siguen siendo relativamente grandes para algunas espumas; en nuestra opinión ello podría deberse a ligeras diferencias en el valor de E_s de unas espumas con respecto otras, hecho que ya fue citado en el apartado 6.2.3.

Cuando se elige tetracaidecaedros como geometría de las celdas, en lugar de los dodecaedros pentagonales, el esfuerzo de colapso predicho por el modelo es mucho mayor que el caracterizado por los valores experimentales (85 %); esto es debido a la menor longitud de arista de la primera geometría. Para aristas/vigas de menor longitud siempre se obtiene un mayor esfuerzo para colapsar o deformar por encima del punto elástico. Esto es una comprobación indirecta de que la geometría de las celdas reales se asemejan más a dodecaedros pentagonales que a tetracaidecaedros.

Una vez propuesto un modelo, capaz de predecir relativamente bien el esfuerzo de colapso de los materiales bajo estudio, era necesario validarlo a través de su verificación con las experiencias realizadas.

Efecto de la densidad.

Es fácil ver que la ecuación 7.1.31 predice un comportamiento lineal con el cuadrado de la densidad relativa, si se mantiene constante la geometría de las celdas. Cuando se representan los valores experimentales frente al cuadrado de la densidad relativa el comportamiento encontrado también es lineal (figura 7.1.28). En esta figura también está incluida la representación de la ecuación 7.1.31 para un valor fijo de f_s (0.26) y una geometría de celdas en forma de dodecaedros pentagonales. En estas condiciones la pendiente teórica de esta recta es 0.18. A partir de un ajuste de los valores experimentales se encuentra que la constante de proporcionalidad en la misma figura, es óptima cuando G es igual a 0.12 para todas las muestras.

La diferencia entre los valores de G predicho y obtenido por ajuste es del 33 %. El valor de 0.12 es muy similar al encontrado por ajuste por Clutton et al[23] en muestras LD y EVA (G=0.14).

Hasta ahora se puede concluir que:

- El esfuerzo de colapso puede ser aproximadamente predicho con el modelo propuesto, cuya expresión matemática tiene la forma de la ecuación 7.1.31.
- El esfuerzo de colapso varía con el cuadrado de la densidad relativa.

Efecto de la Cristalinidad.

La ecuación 7.1.31 no tiene en cuenta explícitamente la cristalinidad. No obstante este factor se considera a través de la dependencia que pueda tener E_s con esta variable. Esto puede ser corroborado por los distintos valores de E_s para las muestras sólidas basadas en LDPE, HDPE y mezclas de las dos (HL). Químicamente estas muestras son iguales, como ya se había citado, pero tienen diferente porcentaje de cristalinidad (tabla 5.3.2). Muestras más cristalinas presentan una superior rigidez mecánica.

El modelo de Koh – Nei Nitta[27] para el esfuerzo de colapso, predice un incremento en el esfuerzo cuando aumenta la cristalinidad del material. Esto es debido, según estos autores, a una disminución en el espacio amorfo interlamelar, responsable de

la mayor parte de la resistencia mecánica de los materiales semicristalinos. Experimentalmente la variación es lineal como se muestra en la figura 7.1.17.

7.1.4.3. Pos-Colapso.

a) ***Efecto de los factores relacionados con las condiciones de experimentación sobre la energía.***

Efecto de la historia mecánica.

El único modelo considerado en este trabajo para evaluar la zona pos-colapso en la curva esfuerzo-deformación, ha sido el modelo de Gibson y Ashby. Este modelo predice curvas isomorfas si la presión en el interior de los poros no cambia cuando los materiales son sometidos a distintas solicitaciones. Los resultados muestran que el isomorfismo es cierto y que el único efecto de someter las muestras a un esfuerzo mecánico previo, es desplazar la curva esfuerzo-deformación hacia abajo en la escala de esfuerzos (Ej. Figura 7.1.10).

Cualitativamente, esto está relacionado con los daños permanentes que puede sufrir la matriz polimérica cuando las deformaciones exceden el límite de elasticidad.

El desplazamiento de la curva hacia abajo obviamente está representando una disminución en la capacidad de absorción de energía de la muestra a un nivel de deformación dado. El material ya no absorbe la misma cantidad de energía para colapsar sus paredes o deformarlas. A escala microscópica, cuando se excede el límite elástico, se puede estar cambiando los estados configuracionales de las fases amorfas y de la interfase o incluso, rompiendo zonas lamelares cristalinas. Esto último puede estar ocurriendo en las muestras más densas cuyo pico de colapso es más agudo. Todo lo anterior no es cien por cien reversible y el material sufre daños permanentes en los distintos ciclos de carga. Esto está corroborado por la incapacidad que tiene la muestra de recuperarse totalmente, como muestran los resultados del apartado 7.1.3.5.

b) ***Efecto de los factores relacionados con el material sobre la energía.***

Efecto de la densidad.

La disminución en la energía absorbida, relacionada en la figura 7.1.19, está justificada si pensamos en que los valores del esfuerzo implicados en esta evaluación, son constantes y las espumas menos densas alcanzan mayores deformaciones que las más

densas, al mismo nivel de esfuerzo. Se tiene así, que mientras en las espumas menos densas, es posible que estén alcanzando su nivel de densificación a estos esfuerzos, las espumas más densas es posible que apenas estén colapsando. Esto obviamente se traduce en que mientras los esfuerzo no sean suficientemente altos, las espumas menos densas absorben más energía.

Cuando el esfuerzo aumenta, las espumas menos densas se densifican y toda la energía absorbida se emplea en deformar al material sólido, no siendo por ello la absorción óptima. Las espumas más densas se convierten así en el material adecuado. Todo ello está justificado por los resultados mostrados en la figura 7.1.21.

c) *Efecto de los factores relacionados con las condiciones de experimentación sobre la presión.*

Efecto de la historia mecánica.

Los resultados mostrados en 7.1.3.3 C y tabla 7.1.4, establecen que la presión al interior de las celdas, para espumas de densidad menor que 45 kg/m^3, no cambia cuando la muestra ha sido sometida a diversos ciclos de carga y descarga, en tanto que el cambio es más significativo en muestras de alta densidad. Esto podría ser una consecuencia de la relativamente pequeña deformación residual de las espumas menos densas comparada con la deformación residual de las más densas (apartado 7.1.3.5).

Otro hecho importante es que las espumas de inferior densidad tienen una presión aparente, en el interior de las celdas, menor que la presión atmosférica. Esto podría ser explicado si se tiene en cuenta que el modelo de Mills, sintetizado en la ecuación 7.1.23, en esta zona de deformaciones considera una razón de Poisson (υ) distinta de cero para las espumas. Si elegimos para υ el valor medido por Mills (0.1) y lo reemplazamos en esta ecuación, obtenemos un valor de 80 kPa que coincide con el que experimentalmente se obtiene para estas muestras. Es decir, la presión al interior de las celdas es la presión atmosférica por lo que no se puede ignorar que las muestras sufren deformaciones laterales.

Para las muestras más densas, donde la presión resultante es mayor que P_{at}, la explicación pasa por considerar, además de la presión al interior de las celdas, otras fuerzas internas que producen un incremento del esfuerzo. Esto ya fue citado por Koh – Nei Nitta[27] y un análisis más detallado es una tarea por realizar.

7.1.4.4. Densificación.

Los valores experimentales de ε_D para cada una de las espumas estudiadas se ajustan a una ecuación de la forma:

$$\varepsilon_D = A + B\frac{\rho_F}{\rho_S} \qquad (7.1.32)$$

donde A y B son constantes características del material. La figura 7.1.23 ilustra este ajuste y por comparación con el modelo considerado en este trabajo, para predecir la deformación de densificación (ecuación 7.1.24), las constantes A y B difieren de los citados en ese modelo. Lo más importante, en cualquier caso, es que los valores experimentales varían linealmente con la densidad de las espumas.

7.1.5. CONCLUSIONES.

A partir del estudio realizado de las propiedades mecánicas a bajas velocidades de deformación en las espumas bajo estudio se puede concluir:

- El módulo de elasticidad de los materiales estudiados aumenta con su densidad, siendo la dependencia potencial.
- El módulo de elasticidad de los materiales estudiados aumenta con la cristalinidad, siendo la dependencia lineal.
- Tanto la flexión de las aristas como el estirado de las paredes celulares contribuyen en manera importante a la rigidez de las espumas, siendo el primero de estos mecanismos el de mayor peso.
- Ninguno de los modelos citados en la literatura predice correctamente los valores experimentales del módulo de elasticidad de los materiales en estudio. Esto puede ser consecuencia por una parte de la simplicidad de los modelos y por otra parte de las distintas propiedades del polímero sólido determinadas en una plancha y el mismo polímero dispuesto en la matriz de la espuma.
- El esfuerzo de colapso puede ser aproximadamente predicho por un modelo propuesto y cuya expresión matemática tiene la forma de la ecuación 7.1.31. Este modelo difiere del propuesto por Gibson y Ashby en la constante de proporcionalidad involucrada (0.05 en el modelo de Gibson y Ashby y 0.18 en esta investigación).
- El esfuerzo de colapso aumenta linealmente tanto con la densidad como con la cristalinidad.

- Las propiedades mecánicas de las espumas en un primer ensayo esfuerzo – deformación caen abruptamente cuando son evaluadas en la misma espuma después de varios ciclos de carga.
- La deformación de densificación varía en forma aproximadamente lineal con la densidad. La densificación ocurre a menores deformaciones cuando la densidad del material aumenta.

7.1.6. REFERENCIAS.

1. *Mills, N.J.; in "Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour", Hilyard, N.C., Cunningham, A.; (Ed.), Chapman and Hall, London, (1994).*
2. *Mackenzie, R. K.; Acoustics Bulletin, March /April, **29**, (1994).*
3. *Gibson, L. J.; Ashby, M. F.; "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, p. 128, England, (1988).*
4. *Gibson, L. J.; Ashby, M. F.; "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, p. 122, England, (1988).*
5. *Weaire, D.; Fortes, M.A.; Advances in Physics, **43**, 685, (1984).*
6. *Mackenzie, R. K.; Acoustics Bulletin, March /April, **29**, (1994).*
7. *Wegner, L. D.; Gibson, L. J.; Acta metall. mater., **43**, 1651, (1995).*
8. *Gibson, L. J.; Ashby, M.F.; Proc. R. Soc. Lond., **382**, 43, (1982).*
9. *Fátima, M.; Fortes, M.A.; J. Matter. Sci. Lett., **12**, 1408, (1993).*
10. *Lacosta Berna, J.M,; Revista de Plásticos Modernos, **435**, 289, (1992).*
11. *Menges, G.; Knipschild, F.; in " Mechanics of Cellular Plastics" ed. Hilyard, N. C., Appl. Sci.,(1982).*
12. *Renz, G.; Ehrenstein,; in " Mechanics of Cellular Plastics" ed. Hilyard, N. C., Appl. Sci.,(1982).*
13. *Kraynik A. M.; NATO/ASI School Foams , Emulsions and Cellular Solids, Cargese, Corsica, (1997).*
14. *Kolarick J.; Polymer Composite, **18** (4), 433, August (1997).*
15. *Farber, J. N.; Farris R. J.; J. Appl Polym. Sci., **34**, 2093 (1987).*
16. *Gibson, L. J.; Ashby, M. F.; "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, p. 130, England, 1988.*
17. *Kerner, E.H.; Proc. Phys. Soc., **69B**, 808, (1956).*
18. *Chuang, H. K.; Han C. D.; J. Appl. Polym. Sci., **30**, 165, (1985).*
19. *Vipin, K.; Weller, J. E.; in "Polymeric Foams Science and Technology". Ed. Kishan C. Kemani; ACS Symposium Series (1997).*
20. *Gibson, L. J.; Ashby, M. F.; "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, p. 137, England, 1988.*
21. *Gibson, L. J.; Ashby, M. F.; "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, p. 142, England, 1988.*

22. *Gibson, L. J.; Ashby, M. F.; "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, p. 145, England, 1988.*
23. *Clutton E. Q.; Rice G. N.; Cellular Polymers, **11**(6), 429, (1992).*
24. *Gibson, L. J.; Ashby, M. F.; "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, p. 140, England, 1988.*
25. *Mills, N. J.; Gilchrist, A.; Cellular Polymers **16**, 87, (1997).*
26. *Mills N. J.; Zhu H. X.; J. in " Foams and Emulsion" Ed. Sadoc, NATO ASI Series, 354, Kluwer Academic Publisher, (1997).*
27. *Koh – Hei, Nitta.; Computational and Theoretical Polymer Science, **9**, 19, (1999).*
28. *Lohse D. J.; Gaylord R. J.; Polym. Eng. Sci., **18**, 512, (1978).*
29. *Lohse D. J.; Ph. D. Thesis, University of Illionois, (1978).*
30. *Gaylord R. J.; Polym. Eng. Sci., **19**, 955, (1979).*
31. *Rodríguez, M. A.; Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, 1999.*
32. *Gibson, L. J.; Ashby, M. F.; "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, p. 132, England, 1988.*
33. *Che C. P.; Anderson W. B.; Lakes R. S.; Cellular Polymers, **13**, 16, (199?)*
34. *Brezny R.; Green D. J.; Acta Mettal Matter, **38**(12), 2517, (1990)*
35. *Morgan, J. S.; Wood, J. L.; Bradt, R. C.; Matter. Sci. Eng., **47**, 37, (1981)*
36. *Mills N. J., Hwang A. M. H., Cellular Polymers, 259, (1989).*

CAPÍTULO 7.

PROPIEDADES MECÁNICAS

7.2. PROPIEDADES MECÁNICAS EN IMPACTO.

7.2.1. *INTRODUCCIÓN.*

Con el paso de los años, las poliolefinas espumadas están siendo más eficientes y adaptables a necesidades específicas. Entre ellas, su respuesta a solicitaciones mecánicas es esencial en muchas de sus aplicaciones. Por esta razón, una parte de nuestra investigación se ha dirigido hacia el análisis de la respuesta mecánica de las espumas. Ello se ha realizado, desde el punto de vista experimental, usando tres técnicas diferentes, directamente relacionadas con diferentes aplicaciones de estos materiales: experimentos en compresión a bajas velocidades de deformación, recogidos en el apartado 7.1, los experimentos de análisis dinámico-mecánico (DMA) que fueron expuestos en el apartado 5.3.8, y finalmente los ensayos de impacto por caída de dardo (peso) de los cuales nos ocuparemos en este apartado.

Tradicionalmente los tests de impacto son empleados para medir la habilidad de una muestra para absorber un choque o impacto. Es un ensayo estandarizado muy común en muestras compactas. Sin embargo, la respuesta de espumas a impactos es una materia que no ha sido suficientemente experimentada y mucho menos estudiada.

Las espumas de poliolefinas son materiales viscoelásticos y debido a esa razón, sus propiedades mecánicas en general y su resistencia al impacto en particular, dependen fuertemente de las condiciones de experimentación. Para establecer unas condiciones particulares de medida nos hemos centrado en una de sus aplicaciones de interés tecnológico. Esta ha sido su utilización como material de embalaje.

En esta línea, existen trabajos previos realizados en espumas de PE[1,2], investigaciones en las que se ha recurrido a un cabezal (dardo) plano instrumentado, para así tener información instantánea de las fuerzas y deformaciones experimentadas por la muestra durante la compresión con el dardo. Es un ensayo interesante que suministra información suficiente en determinadas aplicaciones. No obstante, este tipo de medida no toma en cuenta que los impactos son a menudo causados por un elemento agudo más pequeño que la muestra, donde más que deformación en compresión se debería hablar de indentación. Debido a estas razones, en esta investigación se optó por utilizar un cabezal hemisférico de poco diámetro, que permite la simulación de la colisión de una espuma con un elemento relativamente agudo, a alta velocidad.

Con estas premisas experimentales nos planteamos dos objetivos:

i. Estudiar teórica y experimentalmente las eventuales relaciones existentes entre las propiedades de impacto de nuestras espumas, a altas velocidades de deformación, con la estructura, la composición química, la cristalinidad y la densidad de estos materiales. Los parámetros experimentales analizados han sido la resistencia a la rotura $\sigma_{máx}$, la tenacidad K_{IC} y el módulo de elasticidad E_f.

ii. Evaluar el nivel de esfuerzo trasmitido en cada instante a través de cada espuma.

7.2.2. MODELOS TEÓRICOS.

7.2.2.1. Rotura.

Históricamente las propiedades de resistencia al impacto sobre los materiales plásticos se basaron en las experiencias que se venían realizando sobre metales. En el transcurso del tiempo las técnicas se han ido diferenciando; la importancia y utilización de los materiales plásticos se ha incrementado y ello ha implicado el desarrollo de técnicas específicas que intentaban reproducir condiciones similares a aquellas a las que iba a estar sometido el producto final polimérico. El test de rotura es un ejemplo típico de medida utilizado en las espumas poliméricas[3-5].

Las propiedades de resistencia al impacto dependen de factores como la velocidad de impacto, la temperatura, la presencia de discontinuidades o entallas, la orientación del polímero base, el grado de cristalinidad, el posicionamiento de las probetas, la historia mecánica, la presencia de aditivos, entre otros. Ello hace, una vez más, que sea muy complejo caracterizar y, sobre todo comprender la denominada **tenacidad**, habilidad de los materiales para absorber energía antes de producirse un fallo por rotura.

Parece lógico avanzar que parámetros tales como la resistencia a la rotura $\sigma_{máx}$ y la tenacidad K_{IC}, estén relacionados. Es decir, las muestras con mayor $\sigma_{máx}$ exigirán un mayor trabajo para romperse. En un intento por evaluar teóricamente ambos conceptos se diseñó el experimento de caída de dardo en sistema “clamping” cuyo detalle fue esbozado en el apartado 4.3.3.2. Para las condiciones experimentales de este ensayo, en el cual el dardo penetra totalmente en la espuma, tanto los efectos dinámicos como el porcentaje de energía perdida por el dardo durante el impacto, pueden despreciarse.

La aplicación del denominado análisis estático[6] permite, a partir de los datos registrados, obtener los valores de resistencia a la fractura y tenacidad de las espumas en estudio. Las ecuaciones base del análisis estático son los siguientes:

$$a(t) = \frac{F(t) - P}{m} \qquad (7.2.1.a)$$

$$v(t) = v_0 - \int_0^t \frac{F(t') - P}{m} dt' \qquad (7.2.1.b)$$

$$x(t) = \int_0^t (v_0 - \int_0^t \frac{F(t') - P}{m} dt')dt' \qquad (7.2.1.c)$$

$$E(t) = \int_0^t F(t')(v_0 - \int_0^t \frac{F(t') - P}{m} dt')dt' \qquad (7.2.1.d)$$

En estas ecuaciones F, x, v a y E representan la fuerza, desplazamiento, velocidad, aceleración y energía en cada instante, respectivamente. P es el peso y m es la masa efectiva del dardo.

La tenacidad de las muestras K_{IC}, puede ser evaluada como la energía pérdida por el dardo hasta que se alcanza la deformación máxima dividida por el volumen principal de muestra involucrado en la fractura (área transversal del dardo multiplicada por el espesor de la muestra) [4], esto es:

$$K_{IC} = \frac{E_{máx} - E_0}{\pi r^2 Z} \qquad (7.2.2)$$

$E_{máx}$ es la energía del dardo cuando la fuerza sobre él es máxima, E_0 es la energía del dardo justo antes de la colisión, su valor depende de la altura de caída del dardo, r es el radio del dardo y Z el espesor de la muestra. Es de reseñar que se ha supuesto que la energía perdida por el dardo hasta que se experimenta la deformación máxima, es igual a la energía absorbida por la espuma en la fractura.

El mismo análisis estático permite obtener la resistencia a la fractura como el valor del esfuerzo máximo obtenido a partir de la ecuación para platos flexados[7]:

$$\sigma_{máx} = \frac{F_{máx}}{Z^2}(1 - \nu)\left(0.485 \log \frac{a}{Z} + 0.52\right) \qquad (7.2.3)$$

expresión en la cual F_{max} es la fuerza máxima, Z el espesor de la muestra, a el radio interno de los anillos de sujeción, y ν el coeficiente de Poisson de la muestra. Se utilizó un valor de $\nu = 0.1$ para todas las espumas estudiadas.

7.2.2.2. Indentación

El fenómeno de indentación tiene lugar cuando colisiona un objeto con pequeña sección de impacto contra una espuma blanco. Cuando se diseñan materiales que puedan soportar un impacto, es necesario tener un criterio experimental para así establecer como influyen las distintas propiedades del material impactado y los parámetros de impacto sobre la respuesta del material. La aproximación analítica que se describe aquí está orientada hacia este objetivo.

Un modelo de indentación fue esbozado por Greszczuk et al[8] quienes describen el fenómeno de indentación de un pequeño elemento hemisférico sobre un material. Este modelo ha sido utilizado con éxito para analizar la respuesta mecánica de espumas en ensayos de impacto por caída de dardo[3-5].

Esencialmente consiste en considerar un dardo hemisférico (impactor) que colisiona contra un material extenso e isotrópico (llamado material blanco o probeta); denotando la masa y la velocidad del impactor como m_1 y v_1 respectivamente, la masa y velocidad del blanco como m_2 y v_2. Los cambios de dichas velocidades durante el impacto vienen condicionados por las ecuaciones clásicas:

$$m_1 \frac{dv_1}{dt} = -F \qquad (7.2.4)$$

$$m_2 \frac{dv_2}{dt} = -F \qquad (7.2.5)$$

Por otra parte, si se denota por α la distancia relativa impactor - blanco, la velocidad de aproximación vendrá dada por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \dot{\alpha} = v_1 + v_2 \qquad (7.2.6)$$

Resultados obtenidos por Rayleigh en 1906[9], muestran que si el tiempo de contacto entre el impactor y el blanco es muy grande en comparación con sus períodos naturales, las vibraciones del sistema pueden ser despreciadas. En estas condiciones puede asumirse la ley de Hertz[10]:

$$F = n\alpha^{3/2} \tag{7.2.7}$$

donde el término n viene definido como:

$$n = \frac{4\sqrt{R_1}}{3\pi(k_1 + k_2)} \tag{7.2.8}$$

siendo R_1 el radio del impactor o indentador hemisférico y k_1 y k_2 la rigidez del dardo y el blanco respectivamente. Estos dos parámetros son definidos en el modelo como:

$$k_1 = \frac{1 - \nu_1^2}{\pi E_1} \tag{7.2.9}$$

$$k_2 = \frac{1 - \nu_2^2}{\pi E_2} \tag{7.2.10}$$

ecuaciones en las cuales E es el módulo elástico ν el coeficiente de Poisson y los subíndices 1 y 2 se refieren al impactor y al blanco o probeta respectivamente.

Diferenciando 7.2.6, combinado el resultado con 7.2.4, 7.2.5 y finalmente sustituyendo 7.2.7 en la ecuación resultante, se obtiene:

$$\ddot{\alpha} = nM\alpha^{3/2} \tag{7.2.11}$$

donde :

$$M = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \tag{7.2.12}$$

Si a ambos lados de la ecuación 7.2.11 se multiplica por $\dot{\alpha}$ y se integra, la ecuación resultante es[11]:

$$\left(\dot{\alpha} - v_0^2\right) = -\frac{4}{5} nM\alpha^{5/2} \tag{7.2.13}$$

en la cual v_0 es la velocidad de aproximación de los dos cuerpos en el instante t = 0, esto es, al inicio del impacto. La máxima deformación, α_1, ocurre cuando $\dot{\alpha} = 0$ y su valor es:

$$\alpha_1 = \left(\frac{5v^2}{4Mn}\right)^{2/5} \tag{7.2.14}$$

Una forma alternativa de llegar a la ecuación 7.2.14 consiste en realizar un balance de la energía del sistema. Asumiendo que la espuma blanco está fija y es semi-infinita y que el impactor se aproxima hacia ella con una velocidad v_1, el balance de energía resulta ser:

$$\frac{1}{2}m_1v_1 = \int_0^{\alpha_1} F d\alpha \qquad (7.2.15)$$

de forma que sustituyendo 7.2.7 en 7.2.15 y evaluando la integral resultante, se obtiene:

$$\frac{1}{2}m_1v_1 = \frac{2}{3}n\alpha_1^{5/2} \qquad (7.2.16)$$

ecuación que al ser resuelta para α_1 da un resultado análogo a 7.2.14. En este caso, para v_1 y M se tiene que, $v_1 \equiv v$ y $M \equiv 1/m_1$. Finalmente sustituyendo 7.2.14 en 7.2.7 se encuentra la fuerza máxima soportada por la probeta:

$$F_{máx} = n^{2/5}\left(\frac{5v_0^2}{4M}\right)^{3/5} \qquad (7.2.17)$$

Otra forma de escribir la ecuación 7.2.13 es:

$$dt = \frac{d\alpha}{\left(v_0^2 - \frac{4}{5}Mn\alpha^{5/2}\right)^{1/2}} \qquad (7.2.18)$$

que integrando para el tiempo de contacto entre los dos cuerpos, da una expresión de la forma:

$$t_c = 2.94\frac{\alpha_1}{v_0} = 2.94\left(\frac{5}{4Mnv_0^{1/2}}\right)^{2/5} \qquad (7.2.19)$$

7.2.2.3. Amortiguamiento.

Cualquier objeto cayendo se mueve hacia la tierra con una aceleración constante (g) debida a la fuerza gravitatoria. Para llevar este objeto al reposo, dentro de una distancia menor que la altura desde la cual ha caído, se requiere una aceleración negativa superior a la de la gravedad. Un adecuado material amortiguador es aquel que asegura que haya suficiente distancia para que el objeto sea llevado al reposo y al mismo tiempo suministre la fuerza de desaceleración necesaria para ello.[1]

A diferencia de la fuerza de aceleración, la desaceleración no es constante sino que se incrementa continuamente desde cero, en el momento del impacto, a un valor

[1] Material amortiguador hace referencia al material utilizado para embalar o empaquetar un artículo. Es el material blanco o probeta utilizado en los ensayos de impacto.

máximo en el instante en que el artículo es llevado al reposo. La magnitud de esta desaceleración es usualmente expresada en múltiplos de g,

La máxima aceleración que puede ser aplicada a un objeto dado sin causarle daño es conocida como factor de fragilidad G; por ejemplo, un artículo con un factor de fragilidad de 50 aguantará una desaceleración de 50 veces la debida a la gravedad. El factor de fragilidad de un artículo obviamente debe ser conocido antes de diseñar un embalaje para él. A título de ejemplo, en la tabla 7.2.1 se muestran diferentes valores de G correspondientes a diversos objetos genéricos[12].

Factor de fragilidad G.	**Tipo de objetos**
Hasta 40g	Portadores de discos duros, equipos electrónicos delicados.
40-60g	Monitores de ordenador, impresoras, máquinas de escribir electrónicas
60-80g	Equipos de audio y televisión, portador de discos suaves (disquetes).
80-100g	Electrodomésticos del hogar y hornos.
100-120g	Radiadores, herramientas para maquinaria, máquinas de coser, equipos industriales en general.

Tabla 7.2.1. Factores de fragilidad aproximados de algunos objetos.

Para un elemento amortiguador ideal, el cual ejerce una fuerza de reacción constante cuando es comprimido hasta espesor "cero", el espesor Z de la espuma requerido para limitar la desaceleración hasta G, viene dado por:

$$Z = \frac{h}{G} \qquad (7.2.20)$$

donde h es la altura de caída y G la desaceleración medida en unidades de g.

Estas condiciones no se dan en las situaciones reales. En los materiales amortiguadores convencionales ha de tenerse en cuenta que:

i. La fuerza de reacción no es constante, empieza en cero y se incrementa hasta un valor máximo en una forma que depende del tipo de material, y

ii. El material totalmente comprimido ocupa un espesor finito.

Para considerar estas diferencias en la fórmula 7.2.20, se introduce un término corrector **c** que es denominado **factor de amortiguamiento**.

$$Z = \frac{\mathbf{c}h}{G} \qquad (7.2.21)$$

Este factor no es un valor fijo sino que varía acorde a las condiciones de esfuerzo dinámico y la deformación presente en el material.

En la figura 7.2.1a se representa el factor de amortiguamiento frente al esfuerzo dinámico, para una serie de espumas. Tales curvas se obtienen dejando caer diferentes pesos sobre el material desde una altura dada y midiendo el pico de desaceleración. El valor del factor de amortiguamiento en cada punto es calculado a partir de la ecuación 7.2.21; el valor del esfuerzo dinámico σ_d, se calcula a partir de:

$$\sigma_d = \frac{WG}{A} \qquad (7.2.22)$$

donde W es el peso que se deja caer, G es el pico de desaceleración medido y A es el área del elemento amortiguador. El mínimo en la curva del factor de amortiguamiento, es el punto óptimo de uso del material para una altura y espesor del material determinados[13].

Más detalles de la elaboración y de la aplicación de estas curvas se puede encontrar en el trabajo de Baird[14].

Los materiales amortiguadores, reiteramos se comportan de forma distinta según sus condiciones de utilización. Por ejemplo, cada material reacciona en manera diferente cuando el impacto se realiza desde distintas alturas, si son impactados con distintos pesos, sometido a distintas frecuencias o fabricados en configuraciones geométricas especiales. También, el material se manifiesta diferente, según sea su espesor, el área de contacto, su densidad, la formulación de proceso, etc. Finalmente, las espumas también tienen sus propias características dinámicas, las cuales dependen principalmente del tipo de polímero, de si la espuma es de poro abierto o cerrado, de las dimensiones de estos poros, etc. Con todo esto no es de extrañar que existan diferentes métodos de representación de los datos de amortiguamiento.

La representación más usada es la denominada **curvas de amortiguamiento dinámico**. En este tipo de gráfica se presenta el valor del pico de desaceleración G en cada muestra en función del esfuerzo estático, para varios espesores Z del material amortiguador. Tales curvas se muestran en la figura 7.2.1b para una altura de caída de 90 cm y varios espesores Z de la espuma. Tales curvas pueden ser construidas realizando una serie de impactos sobre una espuma, a diferentes niveles de esfuerzos estático y midiendo

el pico de desaceleración experimentado por el dardo. La figura 7.2.1b se obtuvo con un impactador plano.

Es posible dar una base física sencilla que justifique la forma de la curva de amortiguamiento dinámico. Cuando un objeto muy liviano se deja caer sobre una espuma (material amortiguador), no aporta la fuerza suficiente como para hacer que la espuma se

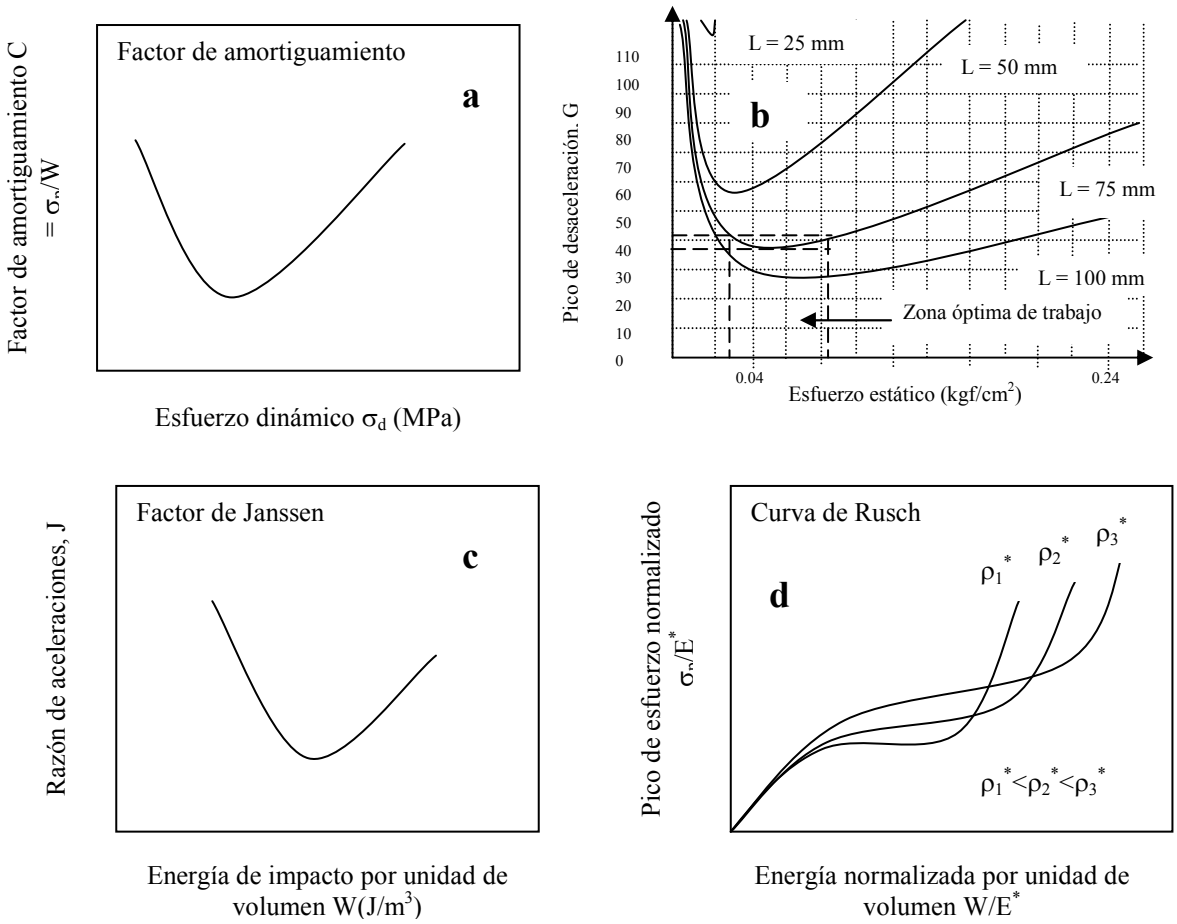


*Figura 7.2.1. Cuatro diagramas significativos utilizados para caracterizar la absorción de energía en espumas. **(a)** Factor de amortiguamiento. **(b)** Curvas de amortiguamiento dinámico obtenida con cabezal plano **(c)** Factor de Janssen. **(d)** Curva de Rusch.*

deforme. Por lo tanto, esta se comportará como una superficie rígida y el objeto experimentará una alta desaceleración, como aparece en el lado izquierdo de la curva de amortiguamiento (figura7.2.1b). En esta línea de razonamiento, si un objeto más pesado es dejado caer sobre la misma espuma, causa una gran deformación. En este caso, el choque ocurre durante un mayor tiempo y el objeto experimenta una menor desaceleración; corresponde a la situación representada en la porción central de la curva (es la llamada zona óptima de trabajo de la espuma). Finalmente, si un objeto extremadamente pesado se deja caer sobre la espuma, esta se deformará tanto que el

objeto continuará hasta tocar con la superficie sobre la cual está apoyada la espuma y el objeto experimentará una alta desaceleración (lado derecho de la curva en la figura 7.2.1b) [14].

Este método de representar los datos de comportamiento dinámico tiene la ventaja, a nuestro entender, de mostrar los tres parámetros básicos siguientes:

i. El factor de fragilidad del objeto

ii. La altura de caída

iii. El esfuerzo estático

Parámetros que han de permitir, por ejemplo en el diseño un embalaje para un objeto dado, seleccionar el espesor y área de la espuma requerido para tal fin. Mayores detalles están disponibles en la publicación de la empresa Zotefoams citada en la bibliografía (ref. 12).

En esta investigación hemos recurrido a estas curvas de amortiguamiento dinámico, debido a su interés, su amplia utilización y por ser las utilizadas por la empresa fabricante de las espumas aquí estudiadas.

Otro método de representación de los datos de amortiguamiento son las denominadas **curvas de Janssen,** mostradas esquemáticamente en la figura 7.2.1c. En esta figura se representa el **factor de Janssen** en función de la energía de impacto por unidad de volumen. El factor de Janssen es la razón entre el pico de desaceleración producido por un material amortiguador real y el causado por un amortiguador ideal. Esta cantidad depende de la energía de impacto; es alto tanto a altas como a bajas energías y alcanza un mínimo a alguna energía intermedia. Se construye para una espuma dada midiendo el pico de desaceleración en la espuma durante tests de impacto en ensayos mediante péndulos[15]. El factor de Janssen es útil para comparar la eficiencia de diferentes espumas para absorber energía.

Las denominadas **curvas de Rusch** es otro método para caracterizar la absorción de energía por espumas y están ilustradas en la figura 7.2.1d. El pico de esfuerzo se representa frente a la energía del impacto por unidad de volumen; ambos valores se normalizan con el módulo de Young de la espuma. Los análisis de Rusch dependen de una función empírica para describir la forma de la curva esfuerzo-deformación de la espuma[16].

Finalmente, citar una última técnica para estudiar la absorción de energía de espumas bajo cargas dinámicas basada en los denominados **diagramas de absorción de energía,** que ya fue detallado en el apartado 4.3.3.1.

7.2.3. *RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS.*

Los ensayos realizados en esta parte de la investigación pueden clasificarse en tres grupos: ensayos de rotura, ensayos de rebote en indentación y ensayos para la obtención de las curvas de amortiguamiento dinámico.

Para el estudio en ensayos de impacto hubo la necesidad de disponer de nuevas espumas, de mayor espesor que las utilizadas en ensayos de compresión. Las características básicas de estas últimas espumas se recogen en la tabla 7.2.2.

Espumas	Composición química	ρ_f (kg/m^3)	Espesor Z (mm)	ϕ(μm)
LD15	LDPE 100 %	16.4	25	296.5
LD18		22.1	25	892.6
LD24		22.3	25	294.8
LD29		30.3	25	448.7
LD33		31.7	25	388.8
LD45		42.7	25	429.3
LD60		55.0	20	545.9
LD70		70.0	12	542.7
HL34	50%LDPE – 50% HDPE	34.2	25	954.2
HL47		42.9	25	677.2
HL79		80.4	22	1038.4
HD30	HDPE	27.2	23.5	609.1
HD60		51.9	23.5	761.4
EV50	EVA(18%VA)	44.2	25	166.9
VA25	EVA (9%VA)	23.1	25	304.6
VA35		34.2	25	725.8
VA65		59.0	10	356.4
MP24	LDPE*	23.7	25	479.5
MP45		41.8	25	374.2

Tabla 7.2.2. Características básicas de las espumas ensayadas en impacto. ρ_f es la densidad de la espuma, ϕ es el tamaño medio de poro. LDPE es un material obtenido con catalizadores metalocénicos.*

Las condiciones experimentales, generales para los diferentes ensayos, fueron las siguientes: temperatura 20 ºC, ausencia de entallas e idéntico posicionamiento de las probetas.

7.2.3.1. Rotura.

a. Resistencia a la Rotura y Tenacidad.

Una curva típica registrada por el equipo en los ensayos de rotura se muestra en la Figura 7.2.2. A partir de ella puede determinarse la fuerza máxima soportada por el dardo $F_{máx}$ (aproximadamente igual a la soportada por la espuma), el tiempo en el que la fuerza es máxima ($t_{máx}$) y el tiempo de contacto (t_c). Las ecuaciones del análisis estático (ecuaciones 7.2.1) permiten obtener las energías del dardo en los tiempos t = 0 (instante de la colisión), $t = t_{máx}$ (el punto de fuerza máxima) y en un tiempo $t = t_c$, así como las correspondientes velocidades en estos tiempos.

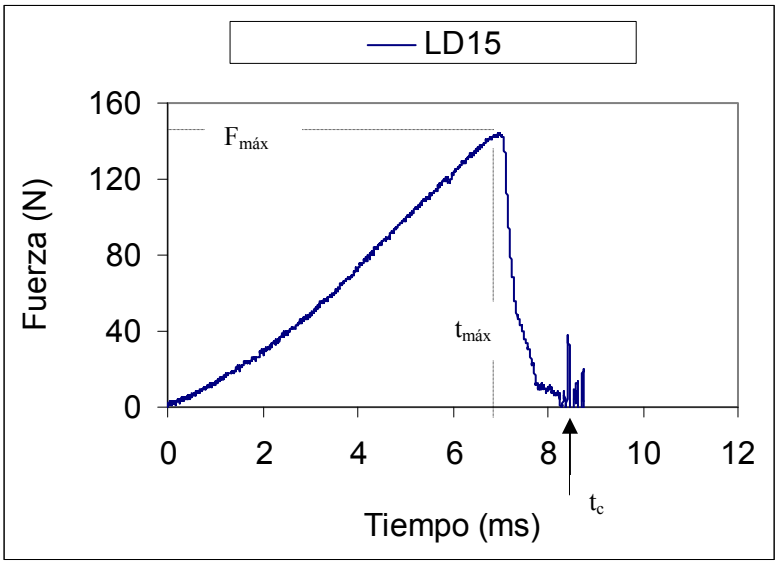


Figura 7.2.2. Curva típica registrada por el equipo de impacto cuando se realizan ensayos a rotura. Espuma LD15.

A partir de estos datos y de las ecuaciones 7.2.2 y 7.2.3 se puede determinar la tenacidad de las muestras (K_{IC}) y la resistencia a la rotura ($\sigma_{máx}$). Los resultados para estas magnitudes están ilustrados en las figuras 7.2.3 y 7.2.4 en función de la densidad de los materiales y están también registrados en la tabla 7.2.3.

En estas dos representaciones se puede apreciar que las formas de las curvas de $\sigma_{máx}$ y K_{IC} son similares, lo que parece indicar que ambas deben estar relacionadas, como ya fue citado en el apartado7.2.2.1.

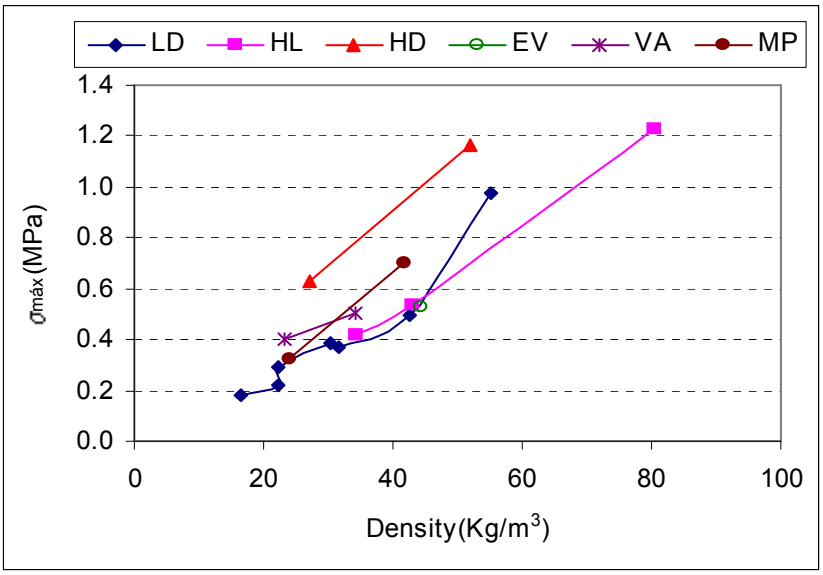


Figura 7.2.3. Resistencia a la rotura $\sigma_{máx}$, de todas las espumas estudiadas (LD, HD, HL, EV, VA, MP).

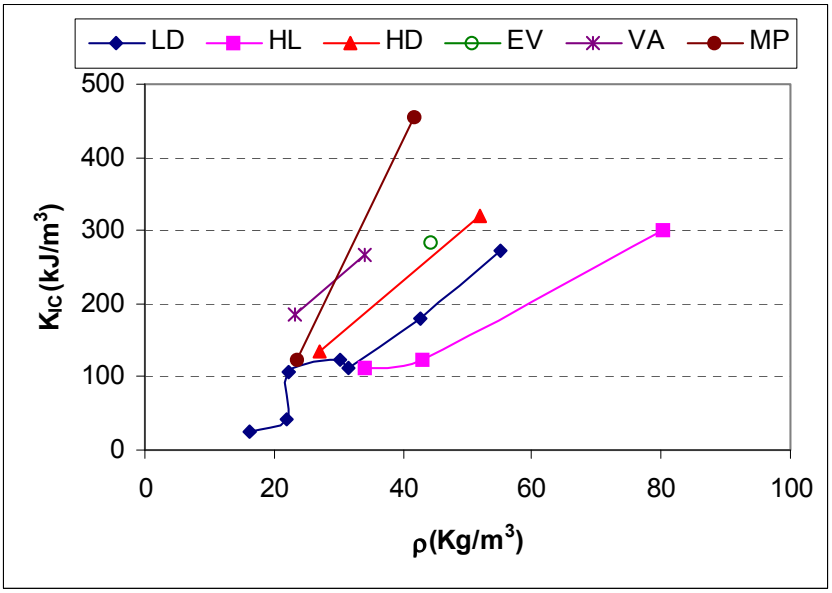


Figura 7.2.4.Tenacidad K_{IC} de las espumas estudiadas.

Espumas	$E_{máx}$ (J)	$\sigma_{máx}$ (N/mm^2)	K_{IC} (kj/m^3)
LD15	2	0.18	26.0
LD18	2.54	0.22	41.5
LD24	4.99	0.29	107.3
LD29	5.27	0.38	122.3
LD33	4.93	0.37	112.3
LD45	7.1	0.50	180.8
LD60	8.31	0.97	273.7
LD70	5.98	2.56	316.2
HL34	4.07	0.42	112.3
HL47	5.74	0.53	122.3
HL79	9.43	1.23	301.7
HD30	5.01	0.63	135.3
HD60	10.51	1.17	321.2
EV50	11.13	0.53	283.8
VA25	7.96	0.40	185.6
VA35	10.55	0.51	265.5
VA65	4.22	2.78	218.3
MP24	5.55	0.32	122.3
MP45	16.56	0.70	456.4

Tabla 7.2.3. Energía del dardo en el punto de fuerza máxima $E_{máx}$, resistencia a la rotura $\sigma_{máx}$ y tenacidad de las muestras K_{IC}.

Con el fin de tratar de encontrar una posible correlación entre resistencia a la rotura y tenacidad, se ha representado las dos magnitudes para diferentes muestras y densidades (figura 7.2.5)

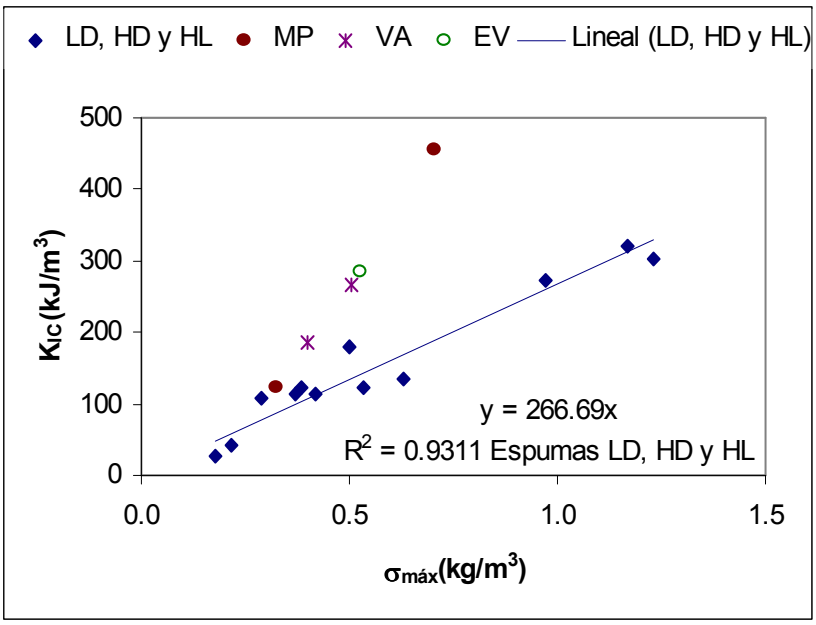


Figura 7.2.5. Relación entre la tenacidad y la resistencia a la rotura de las espumas estudiadas

Las conclusiones de esta representación son las siguientes:

- En todas las espumas basadas en PE (excepto las MP), la relación entre la resistencia a la rotura y la tenacidad es lineal y puede ser descrita con una ecuación de la forma:

$$K_{IC} = 266.7\sigma_{máx} \qquad (7.2.23)$$

La validez de esta ecuación es relativa, se trata de una aproximación que no tiene en cuenta todos los factores asociados a la rotura (forma, energía absorbida por la espuma para romperse, distribución de la energía en la rotura de todos los elementos estructurales de las muestras, entre otros).

- Las espumas MP aun cuando están basadas en PE no se ajustan a la anterior relación. Esto puede deberse al distinto proceso de catalización utilizado en la obtención de este material, que da mayor flexibilidad a sus cadenas moleculares y en consecuencia distintas características al impacto.
- El comportamiento de las muestras MP al impacto a rotura, se asemeja más al comportamiento de las espumas basadas en EVA, que también parecen seguir la ley anterior, aunque con una pendiente distinta.

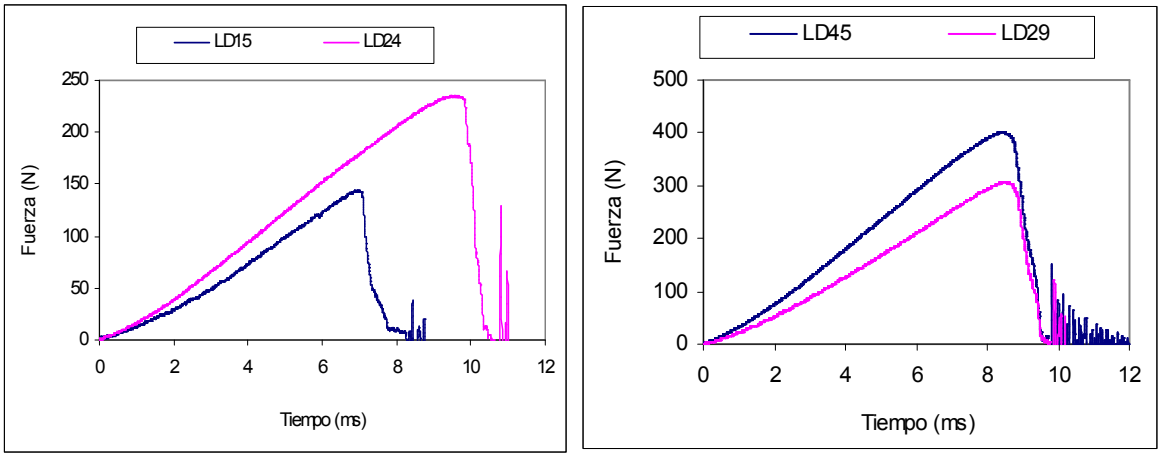
Un estudio detallado que permita la evaluación de los efectos que sobre $\sigma_{máx}$ y K_{IC} producen los parámetros intrínsecos del material, implica el analizar cada uno de ellos manteniendo constantes los demás. Esto no es fácil, sobre todo cuando no se dispone de muestras propias que puedan fabricarse a medida según estos experimentos. Aún así, con las espumas comerciales disponibles se esbozaran las tendencias más relevantes que expondremos a continuación.

b. Efecto de la densidad.

En las figuras 7.2.3 y 7.2.4 se puede apreciar que para una misma familia de espumas, la resistencia y la tenacidad de las muestras se incrementa con la densidad.

Una mayor evidencia de que la densidad influye en $\sigma_{máx}$ y en K_{IC} se tiene al comparar las curvas fuerza versus tiempo en las dos series de espumas (LD15, LD24) y (LD29, LD45) (figura 7.2.6); se trata de muestras con diferente densidad, que tienen el mismo espesor, idéntica naturaleza química y aproximadamente el mismo tamaño medio

de poro. En esta representación puede observarse que la fuerza máxima experimentada por la muestra LD24 es mayor que la correspondiente a la LD15, es decir, ésta última necesita menor esfuerzo para romperse y consecuentemente menor energía absorbida por unidad de volumen. Lo mismo puede decirse para las espumas LD29 y LD45.



a b

Figura 7.2.6. Curvas fuerza – tiempo obtenidas en ensayos a rotura. (a) parejas de espumas (LD15, LD24). (b) Parejas de espumas (LD45,LD29).

Que la espuma LD15 necesite un menor esfuerzo para romperse que la espuma LD24, puede ser explicado si se tiene en cuenta que las muestras más densas tienen paredes celulares más gruesas y ello ha de implicar un mayor trabajo hasta la rotura.

c. Efecto de la composición química.

- Los análisis correspondientes a la influencia de la composición química, siguen las mismas pautas que los análisis hechos en esta materia en el apartado 7.1.3.1. Lamentablemente no se dispone de muestras de distinta composición química que cumplan con las condiciones de tener la misma densidad y cristalinidad.

d. Efecto de la cristalinidad.

Se trata de un tema importante que necesita ser evaluado con detalle. Es una investigación compleja y ello es debido a que la influencia de la cristalinidad puede ser encubierta por la influencia de otros parámetros que pueden ser más importantes, como la reología de las muestras y la flexibilidad de la fase amorfa de estos materiales.

Una vez más, a partir de las figuras 7.2.3 y 7.2.4 y para espumas basadas en PE, puede comprobarse que las espumas HL, con mayor cristalinidad que las LD, tienen aproximadamente la misma resistencia a la rotura y su tenacidad es ligeramente menor que la de las espumas LD. Las espumas HD, de mayor cristalinidad, tienen mayor resistencia que todas las demás, pero tienen menor espesor lo que no las hace comparables. Con todo lo anterior se puede aventurar que en nuestro rango de estudio:

- La cristalinidad no parece tener influencia sobre la resistencia a la rotura.
- La cristalinidad no parece tener influencia sobre la tenacidad.

e. Otras observaciones.

Un aspecto importante a tener en cuenta y que resulta muy útil en el momento de seleccionar la mejor espuma para la protección al impacto, es que para las muestras basadas en PE, las espumas con mayor resistencia al impacto y mayor tenacidad son las espumas MP. Esto, hasta el momento, las hace las mejores en aplicaciones de embalaje dentro de la familia de espumas obtenidas a partir del polietileno.

Se sabe que tanto las espumas LD como las MP están basadas en el polímero base LDPE. Estos materiales se diferencian en que el proceso de fabricación de las MP se realiza en presencia de catalizadores metalocénicos y ello asegura una distribución de pesos moleculares más estrecha. Esta característica puede ser la responsable de las mejores propiedades ante el impacto que tienen estas últimas espumas.

f. Conclusiones de rotura.

En relación con la resistencia a la rotura y la tenacidad de la serie de espumas ensayadas en impacto por caída de dardo se puede concluir:

- La tenacidad y la resistencia a la rotura están relacionadas en forma directa, presentándose dos grupos de materiales con diferente comportamiento: aquellos basados en PE (excepto las MP) y las basadas en EVA.
- La resistencia a la rotura y la tenacidad de todas las muestras estudiadas aumenta cuando lo hace la densidad de los materiales.

- En el caso de las espumas basadas en PE, aquellas cuyo polímero base ha sido obtenido con catalizadores metalocénicos presentan mejores propiedades al impacto.

7.2.3.2. Ensayos de rebote en indentación.

a. Módulo de elasticidad.

En principio, la rigidez de la espuma (k_2) y por lo tanto su módulo de elasticidad en indentación (E_{ind}) pueden determinarse a partir de las ecuaciones 7.2.8 y 7.2.10. Para ello es necesario conocer las características del dardo (rigidez k_1, radio R, coeficiente de Poisson ν_1 y masa m), así como el valor de n en la ecuación 7.2.8. Los valores característicos del dardo fueron: $k_1 = 1.38\ 10^{-6}$ N/mm^2, $\nu_1 = 0.3$ y $E_1 = 2.1\ 10^5$ N/mm^2. Como valor del coeficiente de Poisson de la espuma se tomó $\nu_2 = 0.1$. En relación con el término n de la ecuación 7.2.8 su valoración implica realizar los ajustes t_c versus $v_0^{-1/5}$ y $F_{máx}$ versus $v_0^{6/5}$ y de las rectas obtenidas extraer la pendiente (Figuras 7.2.7 y 7.2.8).

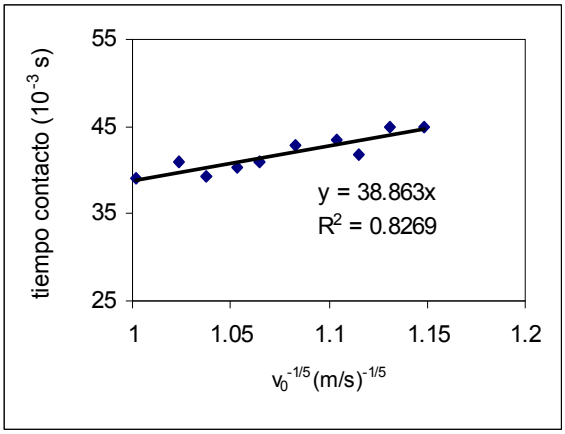


Figura 7.2.7. t_c versus $v_0^{-1/5}$ para la espuma LD244. Resultado obtenidos con el cabezal estrecho.

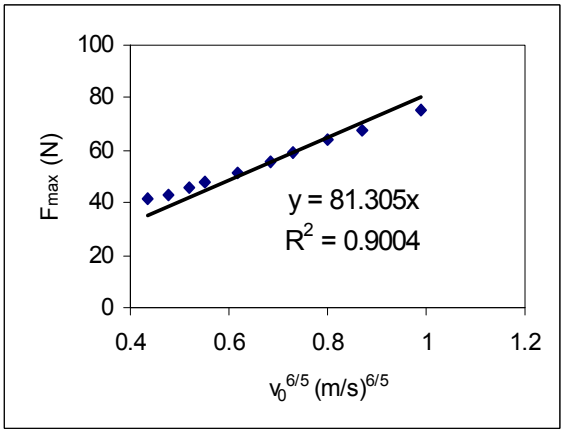


Figura 7.2.8. $F_{máx}$ versus $V_0^{6/5}$ para la espuma LD24. Resultados obtenidos con el cabezal estrecho.

Los valores obtenidos para el módulo de elasticidad de todas las espumas estudiadas, en ensayos realizados con los dos dardos (dardo constituido de cabezal estrecho $R_1 = 12.7$ mm y dardo de cabezal ancho $R_2 = 19.7$ mm), están recogidos en la tabla 7.2.4.

La influencia que sobre la rigidez tiene la densidad de la espuma, la naturaleza química del polímero base, el diámetro del dardo y otros factores, son discutidos a continuación.

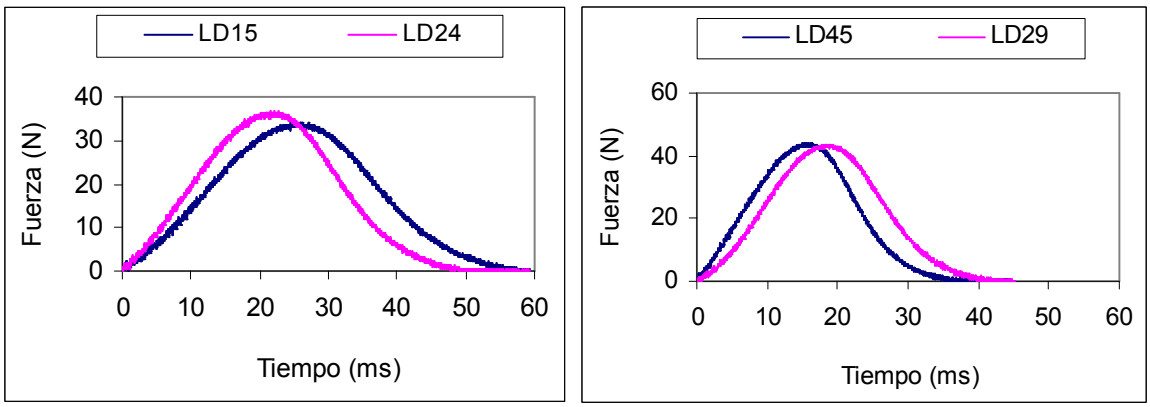
Espumas	ρ_f (kg/m^3)	E_f (MPa) Dardo Estrecho	E_f (MPa) Dardo Ancho	Espumas	ρ_f (kg/m^3)	E_f (MPa) Dardo Estrecho	E_f (MPa) Dardo Ancho
LD15	16.4	0.27	0.26	HL34	34.2	0.82	0.85
LD18	22.1	0.33	0.33	HL47	42.9	1.09	1.20
LD24	22.3	0.35	0.35	HL79	80.4	2.59	2.96
LD29	30.3	0.39	0.47	HD30	27.2	1.25	1.25
LD33	31.7	0.50	0.50	HD60	51.9	2.75	3.13
LD45	42.7	0.69	0.67	EV50	44.2	0.27	0.29
LD60	55.0	0.91	1.23	VA25	23.1	0.24	0.25
LD70	70.0	1.13	1.22	VA35	34.2	0.31	0.32
MP24	23.7	0.33	0.32	VA65	59.0	0.66	0.72
MP45	41.8	-	0.61				

Tabla 7.2.4. Valores del módulo de elasticidad en indentación, obtenidos tanto con el cabezal ancho como el estrecho

b. Efecto de la densidad.

Todos los análisis mostrados en este apartado están centrados en los resultados obtenidos con el dardo estrecho[2]; en el apartado c se hará una comparación con los resultados obtenidos con el dardo ancho.

Una clara evidencia de que la densidad influye en el módulo de elasticidad se obtiene al comparar las curvas fuerza – tiempo, de las parejas de espumas (LD15, LD24) y (LD29, LD45) realizadas a una velocidad del impactor de 0.5 m/s (figura 7.2.9). Las parejas de espumas tienen el mismo espesor, naturaleza química y aproximadamente el mismo tamaño medio de poro pero densidades distintas. Las condiciones de



a b

Figura 7.2.9. Curvas fuerza – tiempo obtenidas en ensayos en rebote. (a) parejas de espumas (LD15, LD24). (b) Parejas de espumas (LD45,LD29).

[2] Dardo estrecho hace referencia al dardo constituido por un cabezal de diámetro 12.7 mm (denominado cabezal estrecho). De igual forma se llamará dardo ancho, al constituido por un cabezal de diámetro 19.7 mm (denominado cabezal ancho).

experimentación fueron las mismas para estos ensayos. A partir de estas figuras puede apreciarse que la respuesta mecánica de las espumas comparadas es distinta. Las espumas más densas registran una curva fuerza-tiempo más estrecha; es decir, el tiempo de contacto con el dardo es menor y la magnitud de la fuerza máxima registrada también es más grande.

La figura 7.2.10 ilustra como varía el módulo de elasticidad (E_{ind}) con la densidad, en el caso de utilización del dardo estrecho. A partir de esta figura se puede concluir:

- El módulo de elasticidad de las espumas estudiadas crece con la densidad de los materiales.

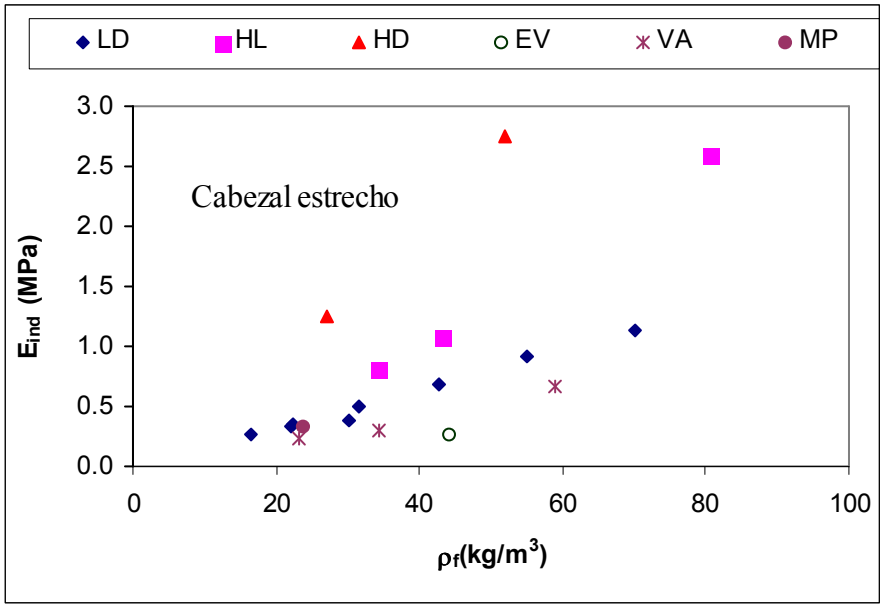


Figura 7.2.10. Módulo de elasticidad en indentación de todas las espumas bajo estudio, obtenidos con el cabezal estrecho (diámetro = 12.7 mm)

Un ajuste potencial de los valores E_{ind}/E_s con la densidad relativa de los materiales (ρ_f/ρ_s) ha sido representado en la figura 7.2.11. A partir de esta figura se puede establecer que el exponente n de la relación:

$$\frac{E_{ind}}{E_s} = A\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^n \qquad (7.2.24)$$

toma valores iguales a 1.037 y 1.158 para las espumas basadas en PE y las basadas en EVA respectivamente. Estos valores de n son muy similares para los dos conjuntos de espumas, lo que indica que:

- Los mecanismos que contribuyen al módulo de elasticidad obtenido en ensayos de indentación, son similares para los tipos de materiales químicamente diferentes.

Además el valor obtenido para n es próximo a 1, lo que establece una dependencia casi lineal entre E_{ind} y ρ_f/ρ_s. Esto implica que:

- El mecanismo de mayor peso en el módulo de elasticidad obtenido en ensayos de indentación, es el estirado de las paredes.

Lo anterior es una consecuencia de la geometría de los ensayos; el dardo penetra en la espuma y esta se curva localmente formando un arco alrededor del dardo.

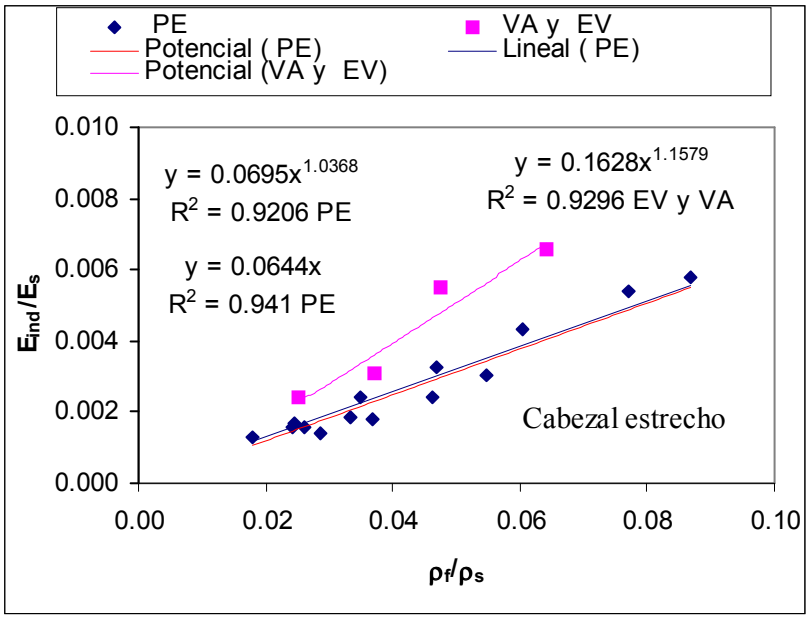


Figura 7.2.11. Módulo relativo de las espumas estudiadas frente a la densidad relativa (cabezal estrecho). PE involucra a las espumas LD, MP, HL y HD .

El ajuste lineal entre E_{ind} y (ρ_f/ρ_s) también se muestra en la Figura 7.2.11. La ecuación lineal tiene la forma:

$$\frac{E_{ind}}{E_s} = 0.064\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right) \qquad (7.2.25)$$

c. Efecto del diámetro de dardo.

La figura 7.2.12 ilustra los módulos E_{ind}, para las espumas LD, obtenidos a partir de ensayos de indentación con los dos dardos utilizados en este trabajo (referenciados como ancho y estrecho). Los valores de E_{ind} son aproximadamente los mismos para las espumas menos densas, independientemente del diámetro del dardo. Para las espumas con densidades más altas, dentro de las muestras estudiadas, se observa una ligera diferencia en E_{ind} cuando éste es obtenido con uno u otro dardo. Es decir, hay una ligera dependencia con el diámetro del cabezal.

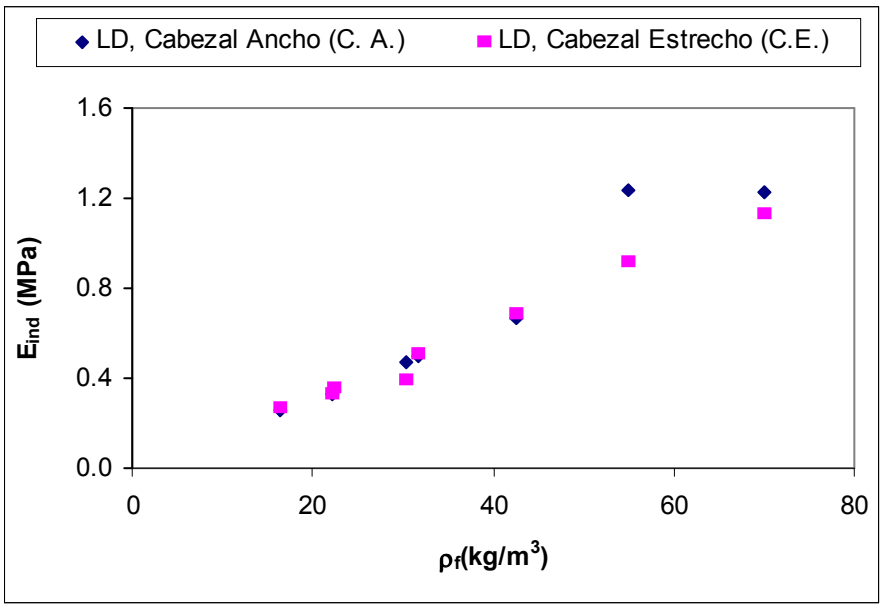


Figura 7.2.12. Módulo de elasticidad en indentación de las espumas LD obtenido con cabezal estrecho (diámetro = 12.7 mm) y cabezal ancho (diámetro = 19.7 mm).

La figura 7.2.13 es similar a la figura 7.2.11 pero con los resultados obtenidos con el dardo ancho. Nuevamente, los valores de n son aproximadamente iguales para los dos conjuntos de espumas (las basadas en PE y las obtenidas a partir del copolímero EVA), lo que indica que los mecanismos que contribuyen al módulo de elasticidad son similares en estas espumas. Además el valor de n sigue siendo próximo a 1, aun cuando es mayor que el valor obtenido en los ensayos con el dardo estrecho. En primera aproximación, se puede establecer una dependencia casi lineal entre E_{ind} y ρ_f/ρ_s (figura 7.2.13) y esto indica, que el mecanismo de mayor peso en el módulo de elasticidad, sigue siendo el estirado de las paredes.

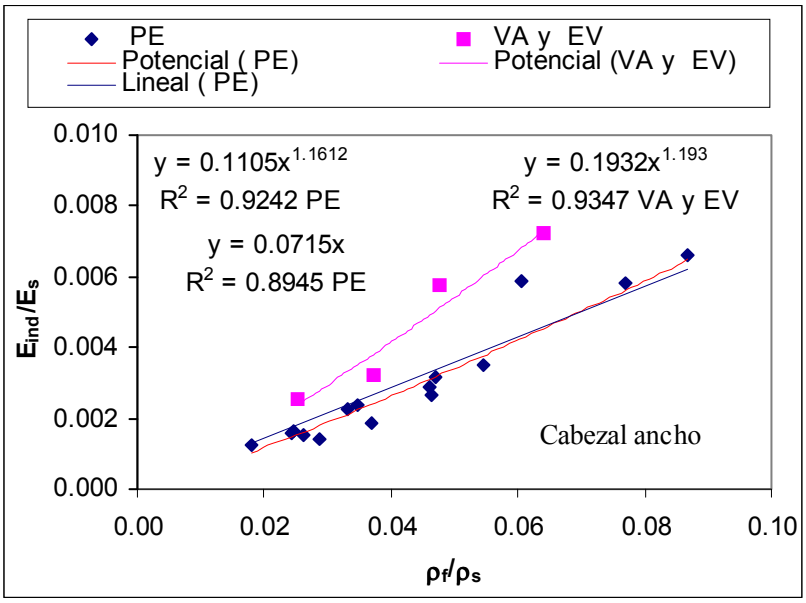


Figura 7.2.13. Módulo relativo de las espumas estudiadas contra densidad relativa; Cabezal ancho. PE involucra a las espumas LD, MP, HL y HD .

d. Efecto de la cristalinidad.

Los resultados y análisis derivados de este estudio siguen la misma tendencia que los establecidos en los ensayos a bajas velocidades de deformación. Es decir, las muestras más cristalinas tienen un mayor módulo de elasticidad.

e. Comparación del módulo de elasticidad obtenidos en ensayos de compresión, a bajas velocidades de deformación, e impacto.

En la Figura 7.2.14 están representados los valores del módulo de elasticidad alcanzados en los experimentos en compresión a bajas velocidades de deformación (Máquina Instron) y los determinados en ensayos indentación (ensayos de impacto). A partir de esta figura se puede apreciar que los módulos obtenidos con la máquina Instron son mayores que los determinados en los ensayos de impacto. Esto puede ser explicado si tenemos en cuenta lo citado anteriormente que establecía que, en ensayos de indentación, la mayor contribución al módulo de elasticidad de los materiales era debido al estirado de las paredes (dependencia casi lineal entre $\frac{E_{ind}}{E_s}$ y $\frac{\rho_f}{\rho_s}$), con una despreciable contribución debida a la flexión de las aristas. Esto no ocurre para el módulo de elasticidad

determinados en los experimentos de compresión en los que ambos mecanismos contribuyen a la rigidez del material en forma significativa (figura 7.1.27).

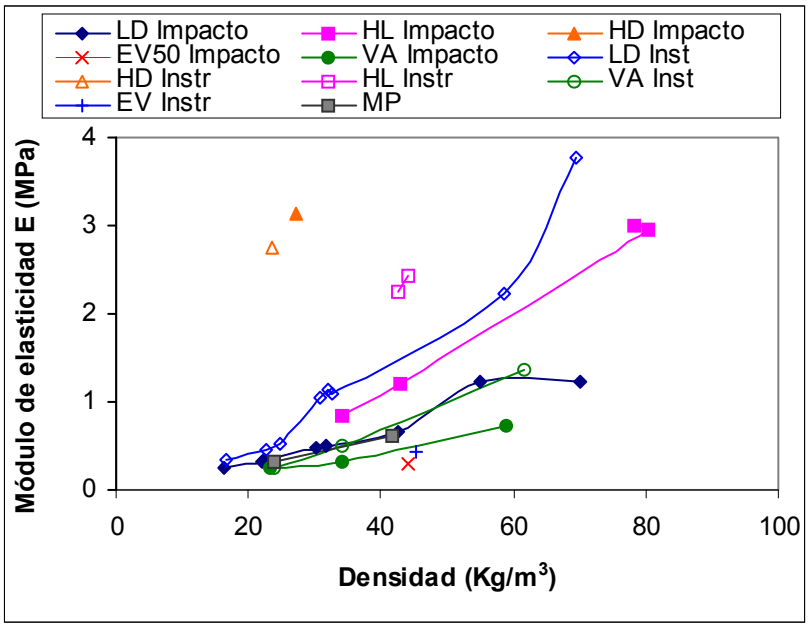


Figura 7.2.14. Módulos de elasticidad obtenidos en ensayos de compresión (Instron) y ensayos en indentación (Impacto).

Un aspecto a resaltar es que al ser los módulos en indentación inferiores a los obtenidos en compresión, las posibilidades de ser predichos por algunos de los modelos expuestos en 7.1.2 son menores, ya que todos ellos predicen valores de E mayores que los determinados en compresión.

f. Conclusiones a los ensayos de rebote.

- La rigidez de las espumas estudiadas crece con la densidad de los materiales.
- Los mecanismos que contribuyen al módulo de elasticidad obtenidos en ensayos de indentación, son similares tanto para las espumas basadas en PE como para las basadas en EVA.
- El módulo relativo $\left(\frac{E_{ind}}{E_s}\right)$ en indentación, depende linealmente con la densidad relativa $\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)$. Esto implica que el único mecanismo que contribuye apreciablemente

al módulo de elasticidad obtenido en ensayos indentación, es el estirado de las paredes.

- Los módulos de elasticidad medidos en los ensayos de indentación resultaron ser casi independientes del diámetro del dardo.
- Los módulos de elasticidad obtenidos en ensayos de indentación son menores que los estimados en ensayos de compresión.

7.2.3.3. Curvas de amortiguamiento dinámico.

La figura 7.2.15 es una representación de los datos experimentales de amortiguamiento dinámico para la espuma LD18. Las condiciones experimentales de los ensayos fueron: altura de caída 7.5 cm, dardo de cabezal ancho y un rango de masas del dardo entre 0.75 y 2.5 kg. Este intervalo implica un rango de esfuerzo estáticos ($m/\pi R^2$) entre 0.25 y 0.81 kgf/cm^2; R es el radio del dardo y m su masa.

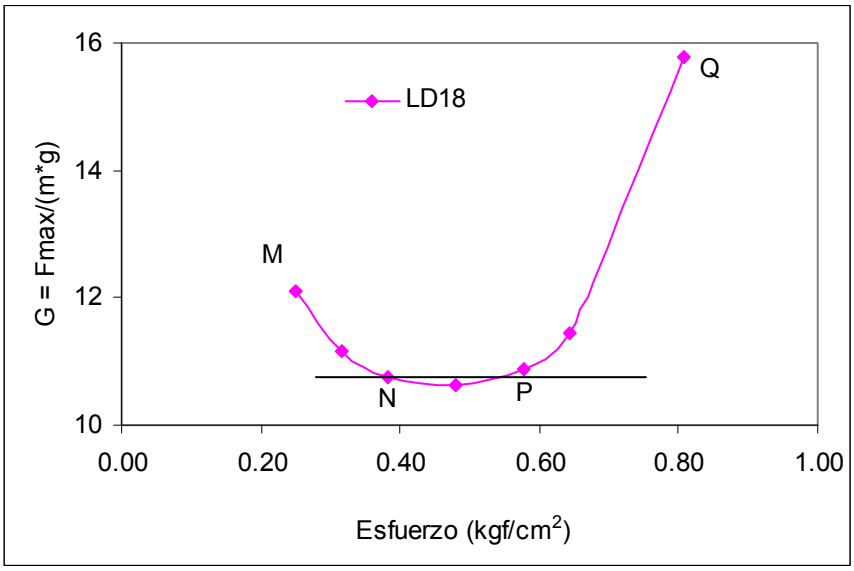


Figura 7.2.15. Curva de amortiguamiento para la espuma LD18. La altura de caída del dardo fue de 7.5 cm.

A partir de esta figura se pueden establecer tres regiones, asociadas con explicaciones físicas que ya fueron citadas para la figura 7.2.1b. En la zona MN se preveía un fuerte aumento en el pico de fuerza trasmitido debido al poco esfuerzo sobre la espuma para deformarla. En la zona PQ por el contrario, el esfuerzo de impacto es demasiado grande de manera que se produce una gran deformación y el cuerpo sufre una

parada abrupta; esto genera un gran pico de esfuerzo trasmitido al cuerpo. La zona NP, es la zona óptima de trabajo de la espuma y está delimitada en un entorno de un 10% alrededor del punto mínimo central. En lo sucesivo, cuando hagamos referencia a la curva de amortiguamiento dinámico, nos referiremos a las zonas MN, NP y PQ como, primera zona, zona óptima de trabajo y zona de densificación respectivamente,.

En la figura 7.2.16 están representadas todas las curvas de amortiguamiento dinámico medidas para las espumas LD. Las espumas LD70 y LD60 son de un espesor que no las hace comparables con las demás espumas (tabla 7.2.2). Para las demás espumas LD, se puede observar que cuando la densidad del material se incrementa el mínimo en la curva se desplaza hacia valores más altos en el esfuerzo. Esto es lógico si tenemos en cuenta las consideraciones físicas explicadas anteriormente y el hecho de que espumas más densas tienen paredes celulares más gruesas y por consiguiente necesitan un mayor esfuerzo para deformarse.

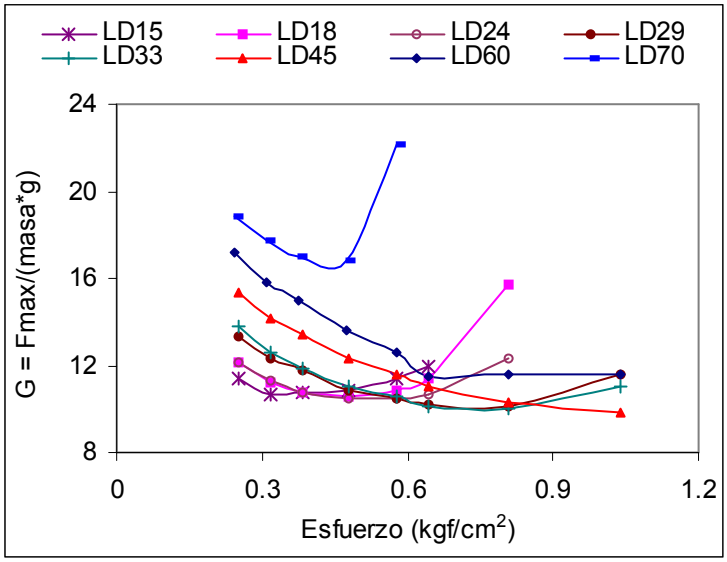
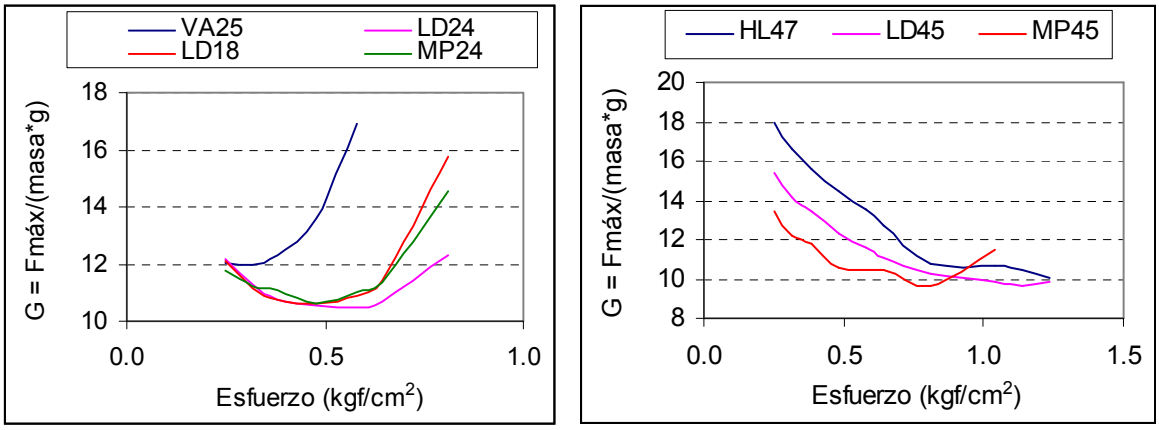


Figura 7.2.16. Curva de amortiguamiento para las espumas LD. La altura de caída del dardo fue 7.5 cm.

Las figuras 7.2.17(a-b) son una representación del pico de fuerza trasmitido a través de las espumas. Se han elegido espumas comparables en densidad y espesor.

En la figura 7.1.17a (espumas que tienen una densidad aproximada de 24 kg/m^3), se puede apreciar que la espuma basada en el copolímero EVA trasmite un mayor pico de fuerza que las basadas en PE para el mismo esfuerzo estático y altura de caída ensayada (7.5 cm).



a b

Figura 7.2.17. Desaceleración trasmitida al objeto (dardo) para espumas comparables en densidad. (a) espumas con densidad aproximada de 23 kg/m^3. (b) espumas con densidad aproximada de 45 kg/m^3.

A partir de la figura 7.1.17b, en las espumas que tienen una densidad aproximada de 45 kg/m^3, se puede observar que el rango de esfuerzo estático no alcanza a deformar a las espumas HL47 y LD45 lo suficiente como para entrar en la zona óptima de trabajo; por el contrario, la espuma MP45 presenta claramente las tres zonas citadas.

Estas consideraciones implican la necesidad de conocer las curvas de amortiguamiento dinámico para todas las espumas y en distintas condiciones de experimentación, para así, elegir la espuma óptima en una aplicación particular. Esto es un trabajo engorroso y su interés se centra en consideraciones tecnológicas.

Las figuras 7.2.18a-d son una representación del pico de fuerza trasmitido a través de las espumas para el resto de materiales estudiados. Un aspecto importante que se debe resaltar es que todas los ensayos fueron llevados a cabo con una altura de caída de 7.5 cm. Esta ha sido la máxima altura ensayada debido a que las espumas densificaban fácilmente cuando el dardo era dejado caer desde alturas superiores. Es poco probable que un artículo embalado caiga desde esta altura en su transporte y manipulación pero, a alturas de ensayo superiores, el nivel de esfuerzo trasmitido al dardo puede alcanzar los valores de esfuerzo límites, tales que le causan daño a éste. Lo anterior deja claro que los

materiales estudiados no son aptos para el embalaje cuando existe la posibilidad de que el artículo embalado sufra colisiones con objetos pequeños y agudos.

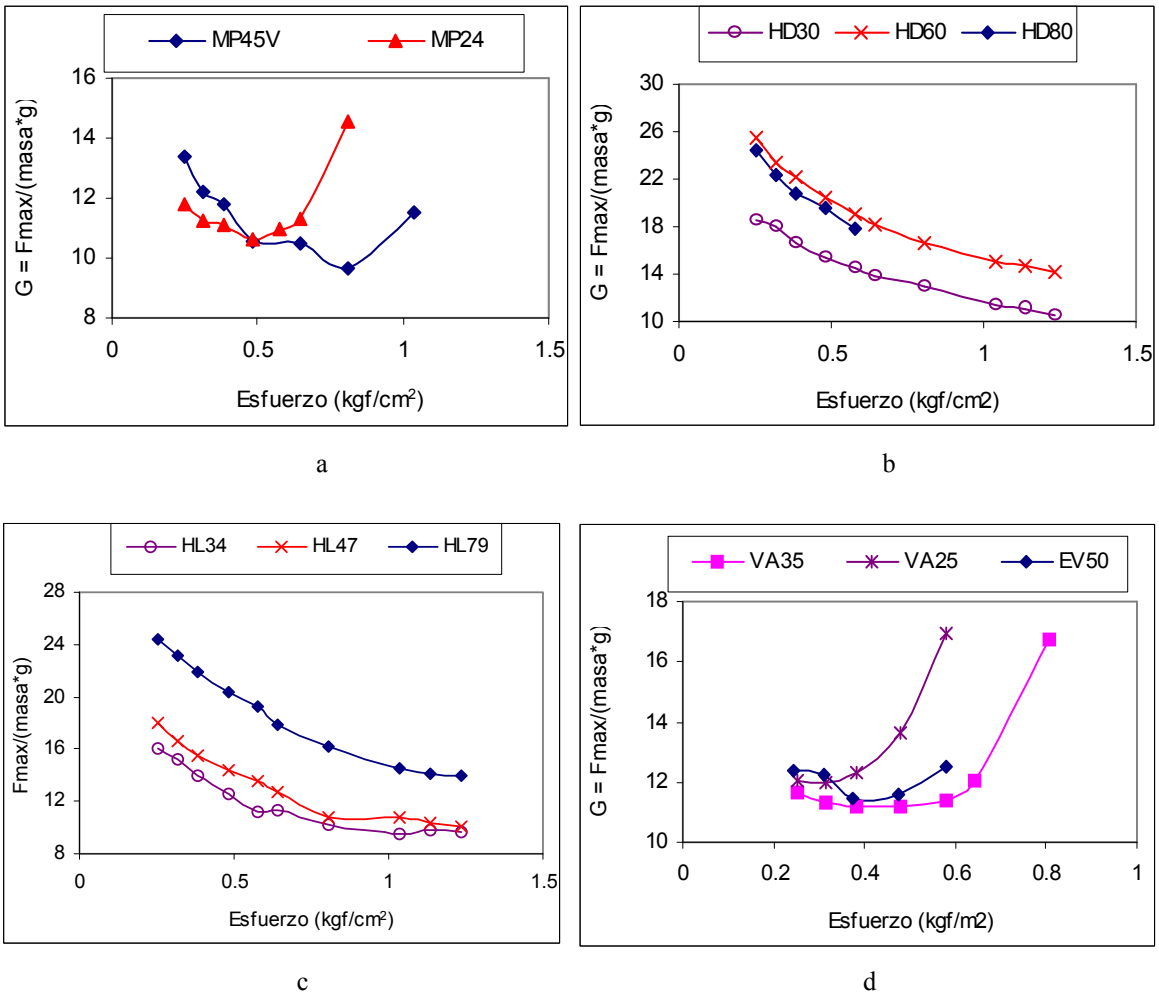


Figura 7.2.18. Representación del pico de esfuerzo trasmitido en función del esfuerzo estático. (a) espumas MP, (b) espumas HD, (c) espumas HL y (d) espumas VA y EV.

A título de ejemplo, se ha registrado en la tabla 7.2.5 las alturas de caída típicas para un amplio rango de pesos de artículos embalados y los correspondientes métodos de manipulación. Esta tabla es una guía importante que permite estimar las alturas a las que se debe caracterizar un material para una aplicación dada.

Rango de pesos (kg)	Tipo de manipulación	alturas de caída aproximadas (cm)
0-9	1 hombre lo arroja	105
10-22	1 hombre lo transporta	90
23-110	2 hombres lo transportan	75
111-225	Equipo de manipulación liviana	60
226-450	Equipo de manipulación media	45
>450	Equipo de manipulación pesada	30

Tabla 7.2.5. Alturas típicas de caída de objetos transportados

7.2.4 REFERENCIAS.

1. *Loveridge, P.; Mills, N.J.; J. Cell Polym* ***10,*** 393, (1991)
2. *Mills, N. J.; Hawng, A. M. H.; Cell. Polym,* ***9****, 259, (1989).*
3. *Velasco, J. I.; Martínez, A. B.; Arencón, D.; Rodríguez-Pérez, M. A.; De Saja, J. A.; J. of Matter. Sci.,* ***33****, 1, (1998).*
4. *Rodríguez-Pérez, M. A.; Velasco, J.I.; Arencón, D.; Almanza O.; De Saja, J. A.; J. of App. Polym. Sci.,****74****, (1999).*
5. *Velasco, J.I.; Martínez, A. B.; Arencón, D.; Almanza O.; Rodríguez-Pérez, M. A.; De Saja, J. A.; Cellular Polymers,* ***19****(2),115, (2000).*
6. *Casiraghi, T.; Casfiglioni, G.; Ronchetti, T.; J. Matter. Sci.,* ***23****, 459, (1988).*
7. *Timoshenko, S. P. ; Woinwsky – Krieger, S.; "Theory of Plates and Shells"; McGraw-Hill: Tokyo, Japan, (1984).*
8. *Greszczuk, L. B.; in "Impact Dynamics", edited by Greszczuk, L. B., Zukas, J. A., Nicholas, T., Swift, H. F.; Curran, D.R.; (John Wiley & Sons, New York), pag 55, (1982).*
9. *Rayleigh, L.; Phil. Mag.,* ***11****, 283, (1906).*
10. *Hertz, H.; Reine, J.; Ang. Math.,****92****, 156, (1881).*
11. *S. P. Timoshenko.; in "Theory of elasticity", Ed. McGraw-Hill, New York, (1934).*
12. *Zotefoams Ltda, Cushioning Packaging Guide, Croydon, U. K. (1992).*
13. *BS 1133: section 12; 1967. Methods of Protection Against Shock.*
14. *Baird, T. W.; "State of the Art Protective Packaging with Plastic Foams-Techniques, Applications and Significance", SPE National Technology Conference, Chicago, Nov. 1978.*
15. *Gibson, L. J.; Ahsby, M. F.; "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, p. 218, England, (1988).*
16. *Rusch, K. C.; J. Appl. Polym. Sci.,* ***13****, 2297, (1969) .*

CAPITULO 8.

CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES.

En el trabajo de investigación presentado en esta Memoria destacamos como conclusiones más relevantes las siguientes:

1. Se ha establecido un método de trabajo que permite correlacionar características estructurales microscópicas y propiedades macroscópicas, de interés industrial, en un conjunto específico de espumas de poliolefinas.

2. Los resultados experimentales relativos a la estructura microscópica en planchas y espumas permiten concluir que:

   - La estructura celular de las espumas estudiadas es de celda cerrada e isótropa y su geometría se asemeja a la de dodecaedros pentagonales (excepto para las muestras denominadas HL). Además no presentan restos de agente espumante. Estas características hacen de la estructura celular resultante del proceso de expansión a partir de nitrógeno a alta presión idónea para estudios científicos en los que se pretenda estudiar la relación estructura propiedades.

   - Los agregados cristalinos en las planchas sólidas tienen geometría esférica. En las espumas la geometría de éstos es la de casquetes esféricos dispuestos a ambos lados de las paredes celulares.

   - La tendencia que muestran los valores de los diámetros medios de los agregados cristalinos en la espuma, con la densidad, es la misma que presenta el espesor medio de pared con esta variable. Esto establece que el medio donde crecen los cristales condiciona la forma de los mismos y además restringe su tamaño, por lo tanto se puede decir que la estructura celular y la morfología de la matriz polimérica no son independientes.

   - Los entes constituyentes de los agregados cristalinos, tanto en la plancha sólida como en la espuma, tienen estructura lamelar. En ambas formas existen tres posibles distribuciones de tamaño de estos entes, con valores medios

aproximadamente iguales en ambos casos. Además, las dimensiones de las lamelas en las espumas son independiente de la densidad.

- Las planchas sólidas a partir de la cual se obtienen las espumas presentan un alto grado de anisotropía de sus fase cristalina (≈ 24 %). Este fenómeno disminuye en las espumas, pudiéndose decir que en las espumas con densidad menor que 30 kg/m^3 ha desaparecido mientras que para espumas con densidades superiores disminuye notablemente (≈ 8%). La anisotropía en las planchas sólidas es consecuencia del proceso de extrusión, en el cual las cadenas moleculares se orientan preferencialmente en la dirección de flujo del material.

3. Los resultados experimentales macroscópicos, referentes a las propiedades térmicas y mecánicas de las espumas en estudio, permiten concluir que:

En relación con las propiedades térmicas

- Se ha establecido la contribución relativa de cada uno de los mecanismos de transferencia de calor que contribuyen en una espuma. Los mecanismos con mayor peso en la conductividad térmica de los materiales, son la conducción a través del gas y la radiación

- La conductividad térmica de las espumas depende fuertemente del tamaño de poro y eventualmente del contenido de negro de carbono. Espumas con menor tamaño de poro tienen mejor capacidad aislante y para las muestras cargadas con bajo contenido de negro de carbono la conductividad térmica disminuye en un 8 % respecto a las muestras no cargadas.

- Para las muestras estudiadas, la conductividad térmica es prácticamente independiente del polímero base utilizado para su fabricación (excepto las espumas EV).

- Se ha propuesto un modelo teórico, sin parámetros ajustables, que predice valores de la conductividad térmica de las espumas, así como las tendencias experimentales de ésta propiedad macroscópica en función de las características

microscópicas del material. En particular este modelo predice la dependencia de la conductividad térmica con: la densidad, la temperatura, el tamaño medio de celda, la geometría de las celdas, el tamaño medio de pared y las características básicas de la matriz polimérica.

- El coeficiente de expansión térmica de las espumas bajo estudio es superior al del correspondiente material sólido.

- Se han indicado los mecanismos físicos que justifican el resultado previo y se ha propuesto un modelo para predecir el coeficiente de expansión térmica de las espumas en función del módulo de elasticidad, la razón de Poisson y el coeficiente de expansión térmica de la matriz polimérica, así como de la geometría de las celdas. La aplicación de este modelo sugiere que las propiedades de la matriz polimérica en la espuma son muy distintas de las correspondientes en la plancha sólida.

Y en lo referente a las propiedades mecánicas se ha considerado el comportamiento mecánico de las muestras para tres tipos de solicitaciones externas. Ensayos a baja velocidad de deformación, respuesta a vibraciones de baja frecuencia y comportamiento frente al impacto. Los resultados más importantes son:

- Se ha determinado la influencia de la densidad y de la cristalinidad en las diversas características mecánicas analizadas.

- El mecanismo fundamental que controla el módulo de elasticidad, que va a ser fundamental para entender el comportamiento mecánico de estos materiales, se basa en la resistencia a la flexión y a la tracción de los elementos que forman la estructura celular. Para este ensayo y en el rango de bajas deformaciones, la contribución del gas va a ser prácticamente despreciable en todas las espumas. No ocurre lo mismo con el módulo de elasticidad, determinado en ensayos de

indentación, donde el único mecanismo que contribuye apreciablemente es el estirado de las paredes celulares.

- A partir de los ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación, se han obtenido los diagramas de absorción de energía de los distintos tipos de espumas. Estos diagramas permiten, para un cierto esfuerzo dado, determinar la densidad óptima que ha de tener una espuma, en el rango estudiado y para muestras de la misma composición química.

- El comportamiento mecánico de las espumas ensayadas depende de la historia mecánica previa, y ello se refleja en nuestros experimentos, en una dependencia de sus propiedades mecánicas con el ciclo de carga.

- Los modelos que actualmente se manejan no son capaces de predecir con exactitud las propiedades mecánicas de estos materiales. Una de las razones para esta discrepancia es que las propiedades del material polimérico dispuesto en la espuma y en la plancha tienen propiedades mecánicas diferentes. Ello es debido a que la morfología del polímero en la espuma y del mismo polímero en una plancha sólida es diferente. Hasta la fecha no se han medido las características mecánicas del material formando las paredes y aristas de las espumas.

- Mientras que a altas temperaturas la respuesta dinámico - mecánica de un tipo de espumas está gobernada principalmente por la densidad, a bajas temperaturas ($T < 0$ ºC), también la estructura celular y la morfología de la matriz polimérica condicionan esta respuesta del material.

- Los ensayos de impacto han permitido establecer diversas relaciones entre tenacidad y resistencia a la rotura, especialmente interesante resulta el excelente comportamiento de los polietilenos metalocénicos.

TEMAS DE INVESTIGACIÓN PROPUESTOS.

1. Hasta el momento las investigaciones realizadas en el Departamento han permitido caracterizar esquemas basados en poliolefinas fabricados a partir de dos diferentes tecnologías: extrusión y disolución de nitrógeno gas. Para completar nuestro estudio de estos materiales se pretende realizar un estudio exhaustivo de los materiales manufacturados en un proceso de moldeo por compresión. Esta investigación completaría nuestro actual conocimiento de las relaciones estructura – propiedades para este tipo de materiales.

2. Los resultados aquí obtenidos podrían aplicarse a otros sistemas celulares. En este sentido, nuestro interés pasa por utilizar los conocimientos adquiridos para la caracterización y modelización de espumas basadas en policloruro de vinilo (PVC), espumas microcelulares y espumas metálicas. De especial interés resultan las espumas metálicas, nuevos materiales cuya potencial capacidad no ha sido explotada hasta la fecha.

3. Nuestros resultados parecen indicar que parte de las dificultades encontradas en la predicción de las propiedades de las espumas tienen su origen en el desconocimiento de las propiedades físicas de la matriz sólida que conforma las paredes y aristas celulares. La determinación de dichas propiedades es un reto científico de gran interés.

4. Los modelos, hasta ahora propuestos para predecir las propiedades mecánicas de estos materiales representan una primera aproximación ya que o no consideran todos los factores involucrados en esta propiedad. Una investigación en este sentido podría resultar interesante.

5. Con toda la información adquirida a lo largo de estos años de investigación, el objetivo a largo plazo sería alcanzar la posibilidad de establecer el diseño “ a medida” de materiales celulares para diversas aplicaciones.

NOMENCLATURA

a	Longitud de la arista celular.
a	Coeficiente de extinción del plástico.
A	Constante que depende de la geometría de una celda.
A_{TS}	Área superficial total de un poliedro.
B	Constante que depende de la geometría de un poliedro.
C	Constante para cada geometría de celda.
CA	Coeficiente de asimetría.
D	Constante que depende de la geometría de un poliedro
DSN	Desviación standard normalizada.
E_c	Módulo elástico en la dirección de la cadena Carbono – Carbono.
E_s	Módulo de Young del polímero.
f	Número de caras en un único poro.
f_s	Fracción de masa sólida en las aristas.
I_0	Intensidad cien por cien transmitida a través de una membrana celular.
k	Coeficiente de extinción de la espuma.
$\bar{n}$	Número promedio de lados por cara en un único poro.
o_{li}	Tamaño medio de celda por línea.
P_{at}	Presión atmosférica.
P_0	Presión al interior de los poros o celda.
Q	Flujo de calor.
T_m	Temperatura de fusión.
V_{poro}	Volumen de un poro o celda.
Z	Espesor de las espumas.
Zp	Espesor de la muestra patrón.
Z_f	Número de caras que concurren en una arista celular.
α	Coeficiente lineal de expansión térmica de las espumas.
α_p	Coeficiente lineal de expansión térmica del sólido.
χ	Indice de cristalinidad.

ε_0^{i} Deformación mínima en el ciclo i-ésimo.

ε_m^{i-1} Deformación máxima en el ciclo i-1.

ϕ Tamaño medio de celda.

ϕ_s Diámetro medio efectivo de las aristas.

λ Conductividad térmica total de las espumas.

λ_s Conductividad térmica del sólido.

λ_p Conductividad térmica de la muestra patrón

ν Coeficiente de Poisson.

ρ Densidad de la espuma.

ρ_{aire} Densidad del aire.

ρ_s Densidad del sólido.

σ_c Esfuerzo de colapso elástico de la espuma.

τ Transmisividad.

ξ Espesor medio de pared celular.