

#### UNIVERSIDAD DE VALLADOLID FACULTAD DE CIENCIAS

## DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA, CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA

### **TESIS DOCTORAL**

# PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS EN ESPUMAS DE POLIOLEFINAS FABRICADAS EN UN PROCESO DE MOLDEO POR COMPRESIÓN

LUIS ORLANDO ARCOS Y RÁBAGO VALLADOLID, JULIO 2002



## UNIVERSIDAD DE VALLADOLID FACULTAD DE CIENCIAS

### DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA, CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA

#### **TESIS DOCTORAL**

# PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS EN ESPUMAS DE POLIOLEFINAS FABRICADAS EN UN PROCESO DE MOLDEO POR COMPRESIÓN

LUIS ORLANDO ARCOS Y RÁBAGO VALLADOLID, JULIO 2002

# PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS EN ESPUMAS DE POLIOLEFINAS FABRICADAS EN UN PROCESO DE MOLDEO POR COMPRESIÓN

Luis Orlando Arcos y Rábago Director: Miguel Ángel Rodríguez Pérez

Memoria Presentada para optar al Grado de Doctor en Ciencias por la Universidad de Valladolid. D. JOSÉ ANTONIO DE SAJA SÁEZ, CATEDRÁTICO Y DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA, CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA DE LA UNIVERSIDAD DE VALLADOLID,

#### **CERTIFICA:**

Que el trabajo, titulado "Propiedades térmicas y mecánicas en espumas de poliolefinas fabricadas en un proceso de moldeo por compresión", que presenta D. Luis Orlando Arcos y Rábago para optar al grado de Doctor en Ciencias, ha sido realizado en el Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía bajo la dirección del Dr. Miguel Ángel Rodríguez Pérez.

Valladolid, 12 de Julio de 2002

Prof. José Antonio de Saja Sáez

Director del Departamento

1. INTRODUCCIÓN		
2. REVISIÓN DE CONCEPTOS	9	
2.1.INTRODUCCIÓN	13	
2.2. UNA CLASIFICACIÓN FÍSICA DE LOS POLÍMEROS	15	
2.3. POLÍMEROS BASE DE LAS ESPUMAS ESTUDIADAS		
EN ESTA INVESTIGACIÓN	18	
2.4.POLÍMEROS EN ESTADO SÓLIDO	24	
2.4.1 Polímeros semicristalinos	24	
2.4.2 Cristalización a partir de una disolución	26	
2.4.3 Cristalización a partir del fundido	29	
2.5.ESPUMAS POLIMÉRICAS	31	
2.6.PROPIEDADES GENERALES	33	
2.6.1 Uso en estructuras	35	
2.6.2 Embalaje	36	
2.6.3 Aislamiento térmico	36	
2.6.4 Flotabilidad	38	
2.6.5 Diversas aplicaciones	39	
2.6.6. Aplicaciones de las espumas de polietileno (PE)		
y copolímero etileno acetato de vinilo (EVA)	40	
2.7.ESPUMADO DE MATERIALES	42	
2.7.1.Agentes espumantes	42	
Referencias	44	
3. MATERIALES	49	
3.1 INTRODUCCIÓN	51	
3.2 PROCESOS DE ESPUMADO POR COMPRESIÓN	52	
3.2.1 Descripción del proceso	53	
3.2.2 Principales ingredientes del compuesto	56	
3.2.3 Transformaciones tras fabricación	58	
3.2.4 Notación utilizada durante el trabajo	60	
3.2.5 Materiales estudiados	61	
3.3 PROCESOS PARA OBTENER LÁMINAS EN ESPUMAS DE		
POLIOLEFINAS ENTRECRUZADAS	62	

3.3.1 Procesos semicontinuos	62
3.4 PROCESOS MEDIANTE DISOLUCIÓN DE NITRÓGENO	69
3.4.1 Fase 1. Extrusión y Entrecruzado	70
3.4.2 Fase 2. Disolución de nitrógeno en las planchas sólidas	72
3.4.3 Fase 3. Expansión	75
3.4.4 Parámetros controlables	77
Referencias	79
4.TÉCNICAS EXPERIMENTALES	81
4.1.INTRODUCCIÓN	83
4.2 CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA	84
4.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido	84
4.2.2 Determinación de la Estructura Celular, mediante	
medidas en el Microscopio Electrónico de Barrido	85
4.2.3 Calorimetría Diferencial de Barrido	89
4.2.4 Difracción de Rayos X a Ángulos Altos (WAXD)	91
4.2.5.Espectroscopia vibracional	94
4.3 CARACTERIZACIÓN MACROSCÓPICA	95
4.3.1 Densidad	95
4.3.2 Propiedades Térmicas	96
4.3.2.1 Conductividad Térmica	96
4.3.2.2 Expansión Térmica (TMA)	99
4.4 PROPIEDADES MECÁNICAS	101
4.4.1 Ensayos de Compresión	102
4.4.2 Ensayos de Impacto	105
4.4.2.1 Introducción	105
4.4.2.2 Esquema de funcionamiento de la torre	106
4.4.2.3 Ensayos de impacto en compresión plana	112
4.4.2.4 Ensayos de impacto en indentación	117
Referencias	118
5. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA	121
5.1 INTRODUCCIÓN	123

5.2.ESPESOR Y DENSIDAD	123	
5.2.1 Seccionado de los bloques		125
5.2.2 Variación de la densidad en cada bloque		127
5.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MATRIZ POLIMÉRICA		129
5.3.1.Introducción		129
5.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido(DSC)		130
5.3.2.1 Termogramas de los diferentes tipos de espumas		130
5.3.2.2 Evolución a lo largo de un bloque		136
5.3.3.Espectroscopia Infrarroja		137
5.3.4. Difracción de Rayos X a Ángulos Altos (WAXD)		
138		
5.3.4.1 Orientación del Polietileno		139
5.4 ESTRUCTURA CELULAR		144
5.4.1 Introducción		144
5.4.2 Tipo de Celda		144
5.4.3 Tamaño Medio de Celda		145
5.4.4 Anisotropía de la estructura celular		149
5.4.5 Tamaño Medio de las Paredes de las Celdas		152
5.4.6 Fracción de Masa en las Aristas de las Celdas		154
5.4.7 Forma de las celdas		157
REFERENCIAS		158
6. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA		161
6.1 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA		163
6.1.1 Introducción		163
6.1.2 Mecanismos de transferencia del calor		163
6.1.2.1 Conducción a través de la fase gaseosa		165
6.1.2.2 Conducción a través de la fase sólida		167
6.1.2.3 Expresión para la conducción a través de las fases sólic	da	
y gaseosa		170
6.1.2.4 Transferencia por radiación		174
6.1.3 Resultados experimentales		180
6.1.3.1 Efecto de la temperatura		181
6.1.4 Efecto de la Posición en el Bloque		186
6.1.5 Valores promedio del efecto de la densidad, del tamaño d	e	
la celda y posición media		188

6.1.6 Resultados experimentales y teóricos aplicado	
el modelo de conductividad térmica	192
REFERENCIAS	193
7. PROPIEDADES MECÁNICAS	197
7.1. ENSAYOS DE COMPRESIÓN A BAJAS	
VELOCIDADES DE DEFORMACIÓN	199
7.1.1. Relación esfuerzo deformación	199
7.1.1.1. Zona lineal (Zona I)	200
7.1.1.2 Punto de colapso	201
7.1.1.3. Zona postcolapso (Zona II)	203
7.1.1.4. Zona de densificación (Zona III)	204
7.1.2 Resultados experimentales	204
7.2 ENSAYO DE IMPACTO PLANO	209
7.2.1. Construcción las curvas de amortiguamiento de los	
materiales bajo estudio	209
7.2.2 Resultados Experimentales	216
7.2.2.1 Curvas de amortiguamiento	216
7.2.2.2 Análisis de la zona de respuesta óptima en las curvas	
de amortiguamiento	222
7.2.2.3 Absorción de energía	224
7.3 ENSAYOS DE INDENTACIÓN	235
7.3.1 Introducción	235
7.3.2 Aplicaciones	235
7.3.3. Determinación del módulo de elasticidad mediante	
ensayos de indentación	237
7.3.3.1 Homogeneidad de la plancha	247
7.3.3.2 Módulo de elasticidad en indentación	252
REFERENCIAS	272
8. COMPARACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES	
DE ESPUMAS FABRICADAS MEDIANTE	
DISTINTOS PROCESOS	275

8.1 INTRODUCCIÓN	277
8.2 MATERIALES	279
8.3 ANÁLISIS ESTRUCTURAL	281
8.3.1 Caracterización de la matriz polimérica	283
8.3.1.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	283
8.3.1.2 Orientación de la matriz polimérica	285
8.3.1.3 Estructura supramolecular de la matriz polimérica	287
8.3.2 Estructura celular	290
8.3.2.1 Tamaño de pared y fracción de masa en las aristas	296
8.3.2.2 Forma de las celdas	297
8.4 PROPIEDADES FÍSICAS	300
8.4.1 Conductividad Térmica	300
8.4.2 Expansión térmica	305
8.4.3 Propiedades Mecánicas a bajas velocidades	
de deformación	308
8.5.SELECCIÓN DE MATERIALES	313
8.5.1 Aislamiento térmico en paredes, techos y tubos en el	
sector de la construcción	314
8.5.2 Materiales para embalaje y protección corporal	315
8.5.3 Fabricación de juguetes	316
8.5.4 Juntas, materiales termoconformados para el sector de	
la automoción	316
REFERENCIAS	317
9. CONCLUSIONES	319
APÉNDICE	327
Introducción	329
i Aspectos geométricos del problema	330
ii Relación entre fuerza aplicada y deformación producida	333
iii Ecuaciones de movimiento desde el centro de masas	336
Anexo I	344
Anexo II	346
Anexo III	355
REFERENCIAS	357

# CAPITULO PRIMERO INTRODUCCION

El presente trabajo se enmarca dentro de una de las líneas de investigación que se vienen desarrollando, durante los últimos siete años, en el Grupo de Espumas Poliméricas del Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid. En dicha línea, es objetivo fundamental el estudio de las relaciones entre la estructura, propiedades físicas y posibles aplicaciones de materiales espumados basados en poliolefinas.

Una de las claves que han determinado el éxito de los materiales poliolefínicos es su versatilidad¹. Mediante el cambio en la composición química (polietileno (PE), polipropileno (PP), polibutileno (PBI), etc.), ordenación estructural de las macromoléculas (polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), etc.), mezclado de diferentes materiales (PE y PP, diferentes tipos de PE, etc.), posibilidades de copolimerización (copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno y propileno (EPR), etc.), introducción de cargas (talco, carbonato cálcico o fibra de vidrio, etc.) o espumado, se obtiene un amplio espectro de materiales que pueden usarse para cubrir las necesidades de muy diferentes aplicaciones, que van desde sencillas bolsas de plástico a parachoques de coches, pasando por todo tipo de utensilios domésticos, embalajes, etc.

Uno de los métodos de modificación, quizá el menos conocido desde el punto de vista de sus fundamentos físico - químicos, es el espumado, que consiste en conformar un material de dos fases basado en un material polimérico y un gas incluido en dicha matriz <sup>2,3</sup>. Este tipo de productos, que se denominan espumas poliméricas o más genéricamente plásticos celulares, cubren un rango de propiedades que difícilmente pueden ser cubiertas con el uso de sólidos continuos<sup>2,3</sup>. Así su baja densidad, conductividad térmica, módulo de elasticidad y resistencia a la compresión, elevada capacidad de absorción de energía y buenas propiedades acústicas, justifican el que tengan un amplio rango de aplicaciones entre las que destacan: el aislamiento térmico

y acústico, el embalaje, su uso en estructuras y en elementos flotantes, etc. Ello explica que estos productos se puedan encontrar en sectores tan diversos como las industrias de la automoción, transporte y construcción, embalado o en los sectores médico, naval, deportes y ocio, confort, etc.<sup>4</sup>

De los párrafos anteriores deducimos que uno de los motivos que han impulsado este trabajo es el interés tecnológico de los productos espumados. Otro aspecto, no menos importante para nosotros, es el indudable interés científico de un material de dos fases, en las que una de ellas es un material polimérico.

Ahora bien, si ya de por sí el estudio y caracterización de los polímeros sólidos es un problema científico complejo e interesante, no lo será menos el de materiales que además de las complicaciones asociadas a la naturaleza macromolecular de la fase sólida presentan una fase adicional gaseosa.

La filosofía de esta investigación está basada en aproximarnos el concepto "diseño de materiales" o "materiales a la carta". Dentro de esta idea el reto es diseñar, en el laboratorio o mediante el uso de la simulación informática, la composición química y arquitectura molecular de los materiales que la sociedad nos reclama. Esta investigación se ha centrado en un pequeño, pero importante segmento industrial, en el mundo de los materiales plásticos, las espumas entrecruzadas con base poliolefínica.

El camino seguido ha sido:

- 1. Revisión de las aplicaciones reales y potenciales de estos materiales.
  - 2. Búsqueda en el mercado de materiales significativos.
- 3. Clasificación de las propiedades físicas vinculadas a aquellas aplicaciones seleccionadas.
- 4. Selección de parámetros microscópicos fundamentales en las propiedades de las espumas.

- 5. Evidenciar las correlaciones propiedades versus parámetros microscópicos.
- 6. Verificar estas correlaciones y según el campo de aplicación, "investigar a medida".

En trabajos previos realizados en nuestro Departamento<sup>5,6</sup> dicho camino se ha recorrido para espumas poliméricas industriales fabricados por dos procesos "proceso semicontinuo con entrecruzado por irradiación", utilizado por la empresa Sekisui Alveo BV (Roermond, Holanda) y "proceso de disolución de nitrógeno gas", empleado por la empresa Zotefoams Plc. (Croydon, Inglaterra). Aparte de estos dos procesos existe una tercera tecnología, importante en la fabricación de esta familia de materiales, denominado proceso de "moldeo por compresión", que es seguido en su proceso de producción por la empresa Microcel S.A. (Burgos, España).

Es de esperar, y así lo hemos constatado a lo largo de estos años, que diferentes tecnologías productivas conduzcan a materiales con distinta estructura y por lo tanto diferentes propiedades. Esta circunstancia y nuestros contactos con Microcel nos animó a afirmar nuestra investigación, orientándonos en la caracterización y análisis de los productos fabricados por esta industria como un reto interesante que se enmarcaba dentro de nuestra filosofía de trabajo y que permitiría complementar nuestro estudio sobre materiales espumados entrecruzados con base poliolefínica.

Una vez iniciada este investigación las relaciones con la empresa se tradujeron en la firma de dos contratos de investigación, titulados "Caracterización Física de Espumas de Poliolefinas"; (año 2001) y "Fabricación y Caracterización de Espumas de Polietileno", (año 2002), que nos permitieron, trabajar colaborando estrechamente con sus técnicos y abordar la resolución de diversos problemas científico-técnicos y de calidad de sus productos; esta colaboración ha sido un importante punto de apoyo en nuestra investigación.

Nuestros objetivos se pueden clasificar en cuatro puntos fundamentales.

• Caracterizar la estructura microscópica y principales propiedades macroscópicas de un conjunto de espumas fabricadas según el proceso de moldeo por compresión.

En relación con la caracterización microscópica, las técnicas experimentales utilizadas han sido algunas de las más comúnmente usadas en el estudio de los materiales polímericos: microscopía electrónica de barrido (SEM), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopías infrarroja y difracción de rayos X a ángulos altos (WAXD), si bien los métodos concretos aplicados en estas técnicas generales se han adaptado a las características estructurales de los materiales bajo estudio

En la caracterización macroscópica, se han elegido un conjunto de propiedades físicas directamente relacionadas con las aplicaciones finales de estos materiales. Entre ellas hemos enfatizado en nuestra investigación dos importantes: el aislamiento térmico y el embalaje.

Es por ello que nos propusimos abundar nuestro estudio en propiedades térmicas tales como la conductividad, así como en propiedades mecánicas para varios tipos de solicitaciones externas: compresión a bajas velocidades de deformación, e impacto en compresión pura e indentación.

- Determinar las relaciones existentes entre las propiedades macroscópicas y aquellos factores de las que dependen. Estos factores se pueden dividir en dos grupos, por una parte aquellos que están relacionados con la propia estructura del material, y por otra aquellos relacionados con el ambiente y con las condiciones en las que el material va a ser utilizado.
- Tratar de ahondar en nuestros conocimientos sobre los mecanismos que controlan cada una de las propiedades físicas bajo estudio, factores que van a resultar clave en la posible optimización de los productos estudiados.
- Finalmente, y desde una perspectiva más aplicada, comparar las propiedades de espumas fabricadas utilizando diferentes tecnologías buscando establecer tendencias significativas que puedan utilizarse en el diseño de materiales a medida.

Una de las dificultades con la que nos hemos encontrado en el desarrollo de esta investigación es que, a pesar de que las espumas basadas en poliolefinas se llevan produciendo en el ámbito industrial desde los años 70<sup>7,8,9</sup>, existe todavía hoy en día una importante laguna en la comprensión de los mecanismos físicos que controlan las propiedades de estos materiales. En este sentido, nuestros trabajos previos en esta dirección llevaron al desarrollo de un modelo teórico para la predicción de la conductividad térmica que probó en su día su validez para predecir dicha propiedad a temperatura ambiente; uno de los objetivos concretos de este trabajo ha sido verificar si dicho modelo se puede utilizar para las espumas Microcel y en un mayor rango de temperaturas. Además y tratando de profundizar en el conocimiento de estos mecanismos, se ha realizado un estudio sistemático de la respuesta de estos materiales en pruebas de impacto, aspecto éste de indudable interés industrial y muy poco analizado en la bibliografía especializada.

Por otra parte, otro aspecto de interés es que los estudios existentes, tanto experimentales como teóricos, de la conductividad térmica y propiedades mecánicas consideran como parámetro básico la densidad de la espuma<sup>2,8,9,10</sup>; sin embargo no se ha abordado el estudio de la influencia de la morfología del polímero matriz en las propiedades finales del material. En nuestra opinión, éste es un tema importante puesto que dependiendo de la propiedad física considerada dicha influencia puede ser mayor o menor y este resultado ha de ser utilizado en la optimización de las propiedades para ciertas aplicaciones. Siguiendo la línea de nuestros últimos trabajos, trataremos de esclarecer algunos aspectos de este complicado problema; en especial se considerarán comportamientos vinculados a la orientación de la matriz polimérica de la espuma.

Una dificultad adicional, relacionada en este caso con el carácter industrial de las espumas bajo estudio, es que debido al secretismo inherente a este tipo de materiales, nos hemos encontrado con una pequeña incertidumbre

en la composición química total del material, principalmente en lo referente a la presencia de aditivos.

Las espumas fabricadas por Microcel S.A. son bloques de dimensiones 2m x 1m x 0.9 m, que en la mayor parte de los casos se seccionan en planchas de 0.1 m de espesor para su venta (ver capítulo 3).

Una de las cuestiones que inicialmente se planteó era si las propiedades de estos bloques de gran tamaño eran homogéneas en toda su geometría. La información que nos suministraron los técnicos de la empresa, sobre algunas quejas de sus clientes, nos hacían pensar en posibles anisotropías. Por esta razón nuestro estudio también incide en este aspecto, la homogeneidad o inhomogeneidad de la estructura y propiedades de los bloques.

En total hemos estudiado nueve bloques de espuma, producidos a partir de un proceso de moldeo por compresión, que han dado lugar a 64 planchas seccionadas de los mismos en el rango de densidades entre 20 y 70 kg/m³, y con composiciones químicas basadas en polietileno de baja densidad (LDPE) y el copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA).

Para la exposición de nuestros resultados hemos dividido la presente memoria en ocho capítulos.

Considerando la introducción como primer capítulo, en el segundo presentamos una revisión teórica de los conceptos fundamentales relacionados con los materiales celulares. Se describirán los parámetros microscópicos básicos de estos materiales, sus propiedades, principales aplicaciones, técnicas de procesado, así como las características más relevantes de los materiales poliméricos base de las espumas estudiadas.

En el tercer capítulo se resumen las principales características de las espumas que se han analizado, así como el proceso de producción de moldeo por compresión. También se incluye en este capítulo una revisión de otros procesos de producción que conducen a la fabricación de materiales de la

misma familia: "proceso semicontinuo con entrecruzado por irradiación" y "proceso de disolución de nitrógeno gas"

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

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

El capítulo quinto se dedica por una parte al análisis de la densidad de los materiales (apartado 5.1), a la caracterización microscópica de la matriz polimérica de las espumas (apartado 5.1) y de la estructura celular de las mismas (apartado 5.2).

En el capítulo sexto se estudia la conductividad térmica de los materiales analizados, dedicando especial atención al efecto de la temperatura, así como a la cualidad de esta propiedad para detectar inhomogeniedad en las propiedades de los bloques.

El capítulo séptimo se dedica al estudio de las propiedades mecánicas para varios tipos de solicitaciones: ensayos a bajas velocidades de deformación (apartado 7.1) e impacto en compresión pura e indentación (apartados 7.2 y 7.3).

En el capítulo octavo incluimos un estudio comparativo de las propiedades de un conjunto de espumas fabricadas mediante diferentes tecnologías productivas. Se establecen tendencias para cada propiedad, seleccionado los mejores materiales para diferentes situaciones prácticas.

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

9

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Karger-Kocsis, J., "Polypropylene Structure, Blends and Composites", Chapman and Hall, London, p.xi, 1995.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Gibson, L. J., Ahsby, M. F., "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, p.1,1988.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Cunningham, A., Hilyard, N.C., "Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour", Hilyard N.C., Cunningham A., (Ed.), Chapman and Hall, London, 1994.

 $<sup>^4</sup>$  Loveridge, P., Mills, N. J.,  $\textit{Cellular Polymers}, \textbf{10}, \! 393, 1991.$ 

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Almanza, O., "Caracterización y Modelización de las Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas con base Polietileno", Tesis Doctoral, 2000.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Rodríguez-Pérez, M.A. "*Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de Poliolefinas*", Tesis Doctoral, 1989.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Puri, R. R.and Collington, K.T., Cellular Polymers, **7**, 219, 1988.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Eaves, D. E., Cellular Polymers, **7**, 297, 1988.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Puri, R. R.and Collington, K.T., *Cellular Polymers*, **7**, 57, 1988.

Área de utilización	Requerimientos	Aplicaciones	
	Amplio rango de resistencia a la compresión		
Amplio rango de dureza Comportamiento ignífugo Capacidad para el aislamiento térmico acústico Resistencia química Baja absorción de agua Estabilidad térmica en el rango de utilización Espesores variables		Aislamiento acústico y contra impactos en paredes y suelos Aislamiento térmico en techos paredes y tubos Juntas de sellado Bobedillas Juntas de expansión Suelos flotantes	
	Bajo peso específico		
AUTOMOCIÓN	Bajo peso específico Atenuantes frente a las vibraciones y el ruido Aislamientos térmicos Monocomponentes más fáciles de reciclar Técnicas de producción limpias Termoconformado Materiales químicamente inertes Estabilidad térmica Estabilidad frente a la radiación ultravioleta	Juntas de estanqueidad Salpicaderos Paneles en techos y puertas Aislamiento térmico, acústico y contra el agua	
EMBALAJE	Bajo peso del embalaje Buen aspecto y posibilidad de tener diferentes colores Adecuado comportamiento mecánico tanto estático como dinámico Posibilidad de reutilización y reciclado Absorción de altas energías de impacto	Embalaje protector y antichoque Paquetes y sobres Bolsas térmicas Laminas separadores	
CONSUMO	Confort Bajo peso específico Flexibilidad Superficies lisas Compatible con la piel, inerte Facilidad de lavado y secado Resistente al sudor Buen aspecto Buen comportamiento ante impactos Amplio rango de colores	Esterillas y colchonetas (camping, deportes, suelos) Mochilas Protección corporal contra impactos (rodilleras, espinilleras, cascos) Asientos Juguetes y juegos (puzles, juegos flotantes, etc) Plantillas Protecciones para zapatos	
APLICACIONES PARA ELEMENTOS FLOTANTES	Baja absorción de agua Buena capacidad para absorber impactos Capacidad de recuperación tras una compresión. Larga vida Estabilidad química y térmica Comportamiento ignífugo	Artículos de natación Mangueras flotantes Trajes salvavidas Tablas flotantes Balizas Boyas salvavidas Barreras antipolución Planchas de surf	
APLICACIONES MÉDICAS	Amplio rango de resistencia a la compresión Conveniente dureza Disponibilidad de distintos espesores No tóxica/químicamente inerte Higiénica Compatibilidad para adhesión Ambientalmente neutra Termoconformado	Almohadilla para electrocardiogramas Plantillas ortopédicas Almohadillas para cubrir miembros ortopédicos Entablillamientos Tiritas	
ELECTRICIDAD Y ELECTRÓNICA	Bajo peso específico Estabilidad mecánica Características conductoras (mezcladas con negro de carbono)	Embalaje para componentes microelectrónicos Protección para cajas de Faraday Tapices antiestáticos Insercción de pins Embalaje antiestático	

Tabla I. Espectro de aplicaciones actuales de las espumas con base polieolefínica

# CAPITULO SEGUNDO REVISIÓN DE CONCEPTOS

#### 2.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo describimos una serie de aspectos fundamentales asociados a los materiales de nuestra investigación, terminología importante y conceptos que deben quedar entendidos, para facilitar la discusión de los capítulos posteriores.

En términos generales, un *polímero* es una macromolécula de carácter orgánico, formada por una secuencia muy larga de una o varias especies atómicas o grupos de átomos (unidades repetitivas), unidos entre sí mediante enlaces generalmente covalentes. El proceso por el cual se logra esta unión se denomina *polimerización* <sup>1</sup>

En nuestro caso, el etileno (monómero) nos lleva al polietileno (polímero). Una muestra típica de este polímero podría contar con un peso molecular promedio de 50 000 a 300 000 unidades<sup>2</sup>.

Por lo dicho anteriormente se puede desprender la idea de que el PE tiene una configuración lineal formada por grupos CH<sub>2</sub> con dos finales, CH<sub>3</sub>. No obstante los polímeros, pueden tener una distribución estructural no lineal, presentando cadenas con ramificaciones de diferente naturaleza, de longitudes bastante significativas, que están unidas a la cadena.

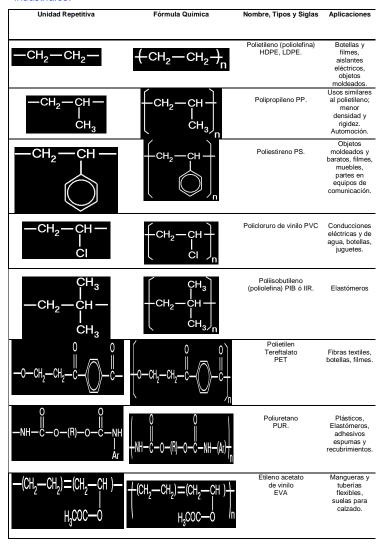
Otra opción espacial que pueden presentar los polímeros es que forme una estructura de red en la cual cada cadena está interconectada con otras, en una secuencia de puntos de unión. Entonces se dice que el polímero está entrecruzado; un parámetro fundamental en sus propiedades es el denominado *grado de entrecruzamiento*.

La variación de las posibles arquitecturas espaciales, da como consecuencia una acentuada diferencia en el comportamiento de los

polímeros; por ejemplo la temperatura de fusión de una polietileno lineal resulta 20°C más alta que la de un polietileno ramificado.<sup>3</sup>

Cuando el polímero está conformado por una sola clase de unidades, se habla de *homopolímeros*. En la tabla 1 se especifican algunos de los homopolímeros de uso frecuente. Se distinguen sus unidades base repetitivas, su naturaleza química y algunas de sus aplicaciones más significativas.

Tabla 2.1. Unidades repetitivas, Polímeros más conocidos y algunas de sus aplicaciones industriales.<sup>4</sup>



#### 2.2. UNA CLASIFICACIÓN FÍSICA DE LOS POLÍMEROS

Otra manera de clasificar los materiales poliméricos, relacionada con su arquitectura molecular, es agruparlos haciendo un especial énfasis en sus propiedades físicas: elasticidad, dureza, comportamiento térmico, etc. Desde este punto de vista, se pueden ordenar los polímeros en cuatro grandes grupos: termoplásticos, termoestables, elastómeros y elastómeros termoplásticos<sup>5</sup>.

#### a) Termoplásticos

Los materiales termoplásticos son polímeros lineales o ramificados que se pueden reblandecer bajo la aplicación de calor. Esta propiedad permite que a determinadas temperaturas adquieran una viscosidad adecuada para su moldeado de manera que la forma que se les confiere queda congelada al enfriarse. Estos tratamientos son reversibles, de manera que, en principio, el material se puede moldear cuantas veces se quiera, factor que resulta fundamental en su amplia utilización industrial (reciclado).

Los termoplásticos se caracterizan por no cristalizar totalmente cuando se enfrían desde su estado fundido. Esto hace que muchos de estos materiales tengan carácter semicristalino, es decir, estén constituidos por dos fases: una amorfa y otra cristalina. La primera de ellas,, no presentará orden atómico periódico a largo alcance, mientras que la segunda sí presentará dicha ordenación. En condiciones especiales del proceso de solidificación también es posible en ciertos materiales, conformar termoplásticos completamente amorfos (vidrios poliméricos).

Los plásticos de mayor consumo (polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo, polietilentereftalato, poliamidas, etc.) son polímeros termoplásticos. Las aplicaciones son muy diversas, multitud de piezas y fibras están conformadas con los materiales citados.

#### b) Termoestables

Estos materiales presentan un comportamiento contrario a los termoplásticos. Después de procesados, y en su estado final, están constituidos por macromoléculas entrecruzadas que no pueden ni fundir ni disolverse.

Para la fabricación de los polímeros termoestables se parte generalmente de materias primas de carácter líquido o sólidas solubles, de peso molecular más bien bajo. El entrecruzamiento se puede conseguir calentando, con o sin presión, o mediante reacciones químicas con aditivos y adecuadas condiciones de moldeo. Los productos resultantes son materiales de alto peso molecular, entrecruzados (endurecidos) que forman redes de carácter tridimensional y por ello muy resistentes a los solventes. Estas moléculas gigantes solo pueden romperse por destrucción química de los puntos de entrecruzamiento, proceso en el cual dan lugar a fragmentos más pequeños, susceptibles de fusión y disolución.

Ejemplos de materiales termoestables son las resinas fenólicas, resinas epoxi, poliuretanos, etc. Son empleados en la fabricación de barnices, pinturas, adhesivos y como matriz en materiales compuestos.

#### c) Elastómeros

También conocidos como *cauchos*, son sustancias que al igual que los termoestables poseen cadenas entrecruzadas. Sin embargo, la materia prima de los elastómeros tiene, generalmente, pesos moleculares más elevados que las que forman los materiales termoestables. Además, el entrecruzamiento en los elastómeros no es tan denso como en los materiales termoestables y por ello presentan una elevada movilidad de segmentos por encima de una temperatura característica (temperatura de transición vítrea, T<sub>g</sub>). Más allá de

esta temperatura el material es un pseudofluido, de mayor o menor viscosidad, que puede moldearse fácilmente. Una vez conformado en la forma deseada, las cadenas se entrecruzan ligeramente (proceso de vulcanización) formándose retículos compactos de grandes dimensiones.

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. Las deformaciones referidas pueden ser de hasta 10 veces su longitud inicial en ensayos de tracción. Es por esto que cuando se produce un estiramiento del material éste fluye fácilmente, causando un gran alargamiento y dirección de la tensión aplicada. No obstante, llegará un momento en el que se habrá producido el estiramiento máximo de los segmentos de la cadena entre los nudos, y como las cadenas no pueden ahora fluir, si se aumenta la tensión se producirá la rotura del material.

Ahora bien, si el material se encuentra estirado sin llegar a la rotura, cuando se deja de aplicar la tensión recupera su forma original, y vuelve al estado de equilibrio.

En el caso del caucho natural la reacción de vulcanización se provoca añadiendo ciertas sustancias, por ejemplo azufre, que contribuyen a formar los puentes intermoleculares.

#### d) Elastómeros termoplásticos

Variedad de elastómeros que no presentan entrecruzamiento químico. Son polímeros cuya unidad repetitiva contiene un segmento rígido (con una temperatura de transición vítrea moderadamente elevada) y un segmento blando (con una temperatura de transición vítrea relativamente baja). Por debajo de la temperatura de transición vítrea las secuencias duras y blandas

son incompatibles y por tanto están separadas, de manera que el segmento rígido actúa como si fuera un punto de entrecruzamiento.

Estos materiales combinan las características de procesado de los termoplásticos con las propiedades físicas propias de los cauchos vulcanizados, presentando ciertas ventajas sobre estos últimos. Por ejemplo los cauchos de origen natural o sintético, una vez vulcanizados no pueden ablandarse o fundirse, lo que impide que el material se pueda reprocesar. Sin embargo, los elastómeros termoplásticos pueden ablandarse repetidamente por calentamiento a la temperatura de moldeo, y los materiales de desecho u otras piezas se pueden reprocesar fácilmente.

## 2.3. POLÍMEROS BASE DE LAS ESPUMAS ESTUDIADAS EN ESTA INVESTIGACIÓN.

#### **Poliolefinas**

Las poliolefinas son termoplásticos resultantes de la polimerización del grupo -CH = CH -, sin sustituyentes o con sustituyentes apolares (-CH<sub>3</sub>, 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<sup>6</sup>.

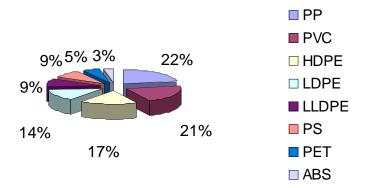
Aun cuando existen algunas poliolefinas especiales, básicamente las más utilizadas son el polietileno PE en sus distintas variantes, el polipropileno PP y los copolímeros de etileno acetato de vinilo (EVA).

Puede afirmarse que las poliolefinas constituyen los termoplásticos de mayor consumo mundial<sup>7</sup>, alcanzando más del 62 % de la producción total de termoplásticos.

Su influencia en la economía en los países industrializados es tal que su mercado se emplea, con frecuencia, como indicador del grado de desarrollo de la industria química e incluso como indicador económico de dichos países.

	POLIOLEFINAS	% DE CONSUMO	
1	PP	22	
2	PVC	21	
3	HDPE	17	
4	LDPE	14	
5	LLDPE	9	
6	PS	9	
7	PET	5	
8	ABS	3	

#### Consumo Mundial Termoplásticos año 2000



La producción mundial de poliolefinas en el año 1998 fue superior a los 70 millones de toneladas<sup>8</sup>. Dentro de las poliolefinas con un aumento notable de la producción estimada, podemos destacar en primer lugar el polipropileno, cuya producción mundial en el año 2001 estuvo entorno a las 31 Millones de Toneladas<sup>9</sup> y su consumo supuso el 22% de la demanda total de termoplásticos, solamente superado por el polietileno.

Se espera un crecimiento del 6-9% anual hasta el año 2004, los principales factores que influyen en el crecimiento tan significativo son por una parte su coste de producción, que es moderado y como ya se mencionó, sus excelentes propiedades<sup>10</sup>.

#### Polietileno PE

Existe abundante información sobre esta poliolefina<sup>11,12,13,14</sup>. 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 <sup>15</sup>.

Un esquema de fabricación simplificado de esta importante poliolefina esta representado en la figura 2.1. Como característica fundamental decir que los polietilenos obtenidos a alta presión por vía radical presentan una estructura

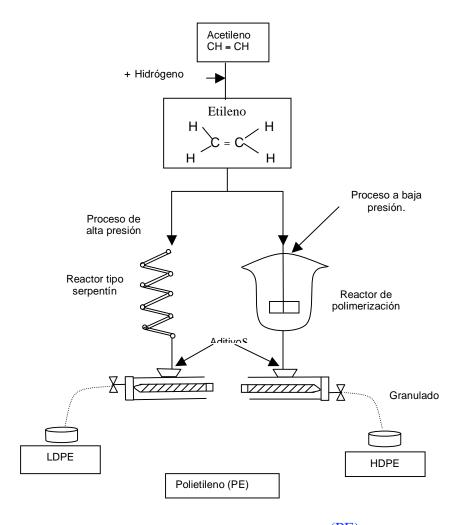


Figura 2.1. Esquema de fabricación del polietileno (PE).

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 ordenación espacial 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 16.

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<sup>17</sup>.

En general, y por debajo de los 60 °C, 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 resiste 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. Constituyen el material de partida de las espumas que hemos estudiado.

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

sus 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.

#### Copolímero etileno y acetato de vinilo (EVA).

La unidad repetitiva del etileno acetato de vinilo (EVA) tiene la estructura mostrada seguidamente <sup>18</sup>.

H H
$$-[CH_{2}-CH_{2}]_{x}-[C-C]_{y}-[C-CH_{3}]_{x}$$

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 0.05 y 0.5 para los copolímeros de EVA comerciales.

La incorporación del VA en la cadenas del polietileno tiene algunos efectos interesantes como son la reducción de la regularidad de las cadenas, lo cual implica que desminuya considerablemente la cristalinidad, el punto de fusión del material y la rigidez<sup>19,20</sup>. 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, cuya base es la formulación anterior son flexibles, con módulos elásticos 3 o 4 veces menor que los correspondientes al PE de densidad equivalente.

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 de farmacia, la formación de películas y la de productos moldeados o extruidos flexibles.<sup>21,22</sup>

Algunas características físicas del copolímero EVA fueron resumidas en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Características principales de los distintos tipos de polietileno

Material	Densidad (g/cm³)	Cristalinidad (%)	Temperatura de fusión (°C)	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

#### 2.4.POLÍMEROS EN ESTADO SÓLIDO

La ordenación atómica en un polímero sólido es muy diferente de la de un sólido convencional inorgánico. La posibilidad de ordenar, y también de desordenar una macromolécula viene condicionada, por su geometría: relativa gran longitud, facilidad de giro en los enlaces de la cadena principal, posibles ramificaciones, enlaces intercadenas, etc. Estas variables, típicas de los compuestos orgánicos son muy difíciles de controlar y dificultan el conseguir polímeros totalmente cristalinos o completamente amorfos.

Por esta razón para los polímeros la situación resultante es intermedia; los polímeros solidifican de manera que existe una fracción cristalina con una amorfa. Cuando el porcentaje de cristalinidad es muy alto (tipo 90%) se habla de un polímero cristalino, y el mismo criterio sirve para definir un polímero en el sentido amorfo, cuyo porcentaje de cristalinidad es muy bajo o nulo. Las composiciones intermedias corresponden a los denominados *polímeros semicristalinos*, de interés máximo por sus aplicaciones tecnológicas.<sup>23</sup>

#### 2.4.1. Polímeros semicristalinos

La cristalinidad en los polímeros viene determinada por dos condiciones esenciales. De una parte, la propia estructura geométrica de la cadena polimérica condiciona la posibilidad de unirse a otras con cierto orden y con ello la capacidad de cristalización; de otra parte, su historia térmica así como las condiciones termodinámicas y cinéticas en las que se desarrolla la cristalización, gobiernan decisivamente el contenido cristalino. Sin la primera condición, es decir, sin la existencia de factores estructurales favorables, no es posible la cristalización; pero aun para los casos en los que se cumple el requerimiento previo, el desarrollo de la cristalinidad en un determinado polímero viene regido por las condiciones impuestas para su solidificación: por

ejemplo, según que ésta se realice a partir de una disolución o a partir de un fundido.

Si se atiende al aspecto estructural, las moléculas poliméricas con capacidad de cristalización han de poseer un alto grado de regularidad química y estructural. Entre los polímeros comunes el caso más sencillo y el que ahora nos interesa resaltar es el polietileno, polímero que debido a su simplicidad estructural da lugar a un material que en estado sólido tiene una alta cristalinidad.

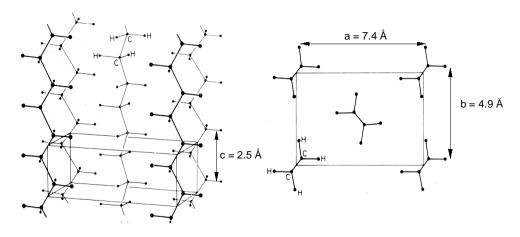


Figura 2.2. Organización periódica del PE (HD) y definición de la celdilla unidad ortorrómbica<sup>24</sup>

Reiteramos que la existencia de posibles ramificaciones en la cadena principal del polímero da lugar a una pérdida de la capacidad de ordenamiento de las moléculas y por tanto de su cristalinidad. Por ejemplo el PE polimerizado a baja presión y en presencia de catalizadores iónicos (PE-HD) es lineal y alcanza grados de cristalinidad elevados, mientras que preparado a alta presión (PE-LD) presenta algunas ramificaciones laterales que hacen disminuir notablemente su cristalinidad.

Una técnica para el estudio de la organización molecular en un polímero es la difracción de rayos X. Estudios sistemáticos realizados en el polietileno, son consistentes con un ordenamiento molecular como el esquematizado en la

figura 2.2. Se trata de un alineamiento paralelo de las cadenas, dispuestas en posición trans, de manera que puede definirse un orden periódico tridimensional según una red de Bravais ortorrómbica, con una celda unidad convencional de dimensiones:

$$a = 7.4 \text{ Å}, b = 4.93 \text{ Å} \text{ y } c = 2.50. \text{ Å}.$$

En el primer párrafo de este apartado se ha mencionado que la estructura final de un polímero semicristalino también depende de su forma de cristalización, teniendo en cuenta que esta podía realizarse en dos maneras: a partir de una disolución o a partir del polímero fundido. En los dos casos las estructuras que se obtienen son notablemente diferentes.

# 2.4.2. Cristalización a partir de una disolución

La cristalización a partir de una disolución se realiza mediante solución del polímero a temperaturas relativamente altas en un disolvente adecuado, y posterior solidificación al enfriar lentamente la solución. Otra posibilidad consiste en permitir que el disolvente se evapore, a una temperatura constante característica (temperatura de cristalización T<sub>c</sub>) hasta que se alcance la concentración de saturación.

Por encima de temperaturas entre 125 y 150° C los polímeros termoplásticos existen, bien en forma amorfa, o bien en configuración semicristalina. La facultad que tiene un polímero para cristalizar en una secuencia ordenada, está estrechamente relacionada con su estructura molecular.

En términos generales, para que un polímero pueda cristalizar es necesario que su cadena muestre una gran regularidad, lo que en último término está vinculado a la especificidad de su proceso de fabricación.

Reiteramos que la importancia de la fracción cristalina varía fuertemente de un polímero a otro. Así el PE lineal alcanza proporciones superiores a un 60%, mientras que cuando el PE es ramificado estás proporciones son del 40%. En los polímeros de cadena rígida como el polietilenterefalato (PET)<sup>25</sup> la proporción cristalina es de un 30%.

Debido a la diferencia del índice de refracción de las partes cristalina y amorfa los polímeros semicristalinos no son transparentes (translucidos), El aspecto general de las morfologías obtenidas por este método (cristalización a partir de una disolución), visibles mediante microscopía electrónica o microscopía de campo próximo, es de terrazas o láminas muy finas con aspecto cristalino y espesores variables (I), que se forman a partir de un mecanismo vinculado a la existencia de dislocaciones helicoidales. En el caso que nos ocupa (PE), el espesor de las terrazas está comprendido entre 100 y 200 Å.

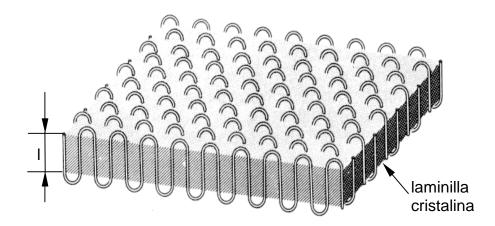


Figura 2.3. Plegamiento ideal de las cadenas en las capas que van a constituir la parte cristalina del PE, solidificado a partir de una disolución. <sup>26</sup>

Experiencias de difracción de electrones han probado que la mayor parte de las cadenas moleculares se disponen perpendicularmente a las laminillas

cristalinas. Ahora bien, ya que estas dimensiones son mucho menores que la longitud correspondiente a una macromolécula extendida (~ 10<sup>4</sup> Å) fue necesario, en su día, establecer un modelo coherente con estos valores; punto esencial en el modelo es admitir que existe un plegamiento en el polímero, con las componentes verticales de las cadenas situadas perpendicularmente a estas laminillas cristalinas (figura 2.3).

El concepto de plegamiento molecular en las laminillas ha sido un tema muy controvertido. Actualmente hay información suficiente para afirmar que el estado semicristalino en los polímeros corresponde a una serie de laminillas ordenadas, separadas entre sí por regiones amorfas (figura 2.4).

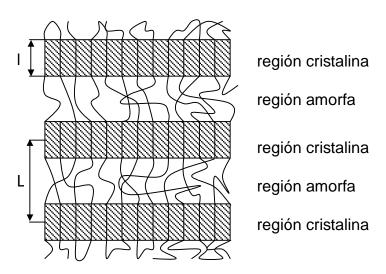


Figura 2.4. Estructura molecular de un polímero semicristalino: l= espesor de la laminilla, L= período de empaquetamiento<sup>27</sup>

Obsérvese en esta figura que la secuencia parte cristalina-parte amorfa es periódica y el periodo L, característico en cada polímero, depende además de la temperatura de cristalización  $T_{\rm c}$  y de la velocidad de enfriamiento. El plegamiento molecular no es restrictivo al polietileno, lo presentan otros muchos polímeros semicristalinos.

# 2.4.3. Cristalización a partir del fundido.

Cuando la solidificación del polímero se produce desde el fundido las estructuras moleculares adoptan una configuración distinta a la que se tiene en la cristalización desde una fase disolución. En estado fundido la viscosidad del medio dificulta que las cadenas, en ovillo en estado líquido, se organicen para formar cristales aislados, y este hecho se complica aún más cuando las velocidades de enfriamiento son altas.

El proceso de cristalización, igual que sucede con los cristales inorgánicos, consta de dos etapas: una nucleación, seguida del crecimiento del núcleo.

Se distinguen dos tipos de nucleación: homogénea y heterogénea<sup>28</sup>. La *nucleación homogénea* ocurre espontáneamente en el fundido, como resultado de fluctuaciones en la fase subenfriada, mientras que la *nucleación heterogénea* es inducida por superficies extrañas en el fundido, tales como residuos de catalizadores, partículas de polvo, fracciones de bajo peso molecular, en puntos ramificados, aditivos presentes en la muestra, etc.

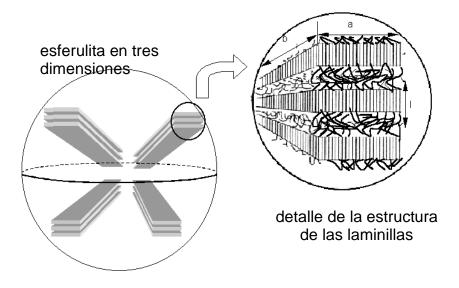


Figura 2.5. Representación esquemática de la estructura de una esferulita<sup>29</sup>

El crecimiento de los núcleos, en ambos casos, conduce a una organización estructural compleja. Esta ordenación está constituida por laminillas que crecen con simetría radial a partir del centro nucleante. Cada una de las laminillas es un cristal con la misma estructura que la de las láminas obtenidas a partir de una disolución (figura 2.5). Al conjunto se le denomina esferulita. La figura 2.6 es un ejemplo típico de una esferulita para el polietileno de baja densidad.

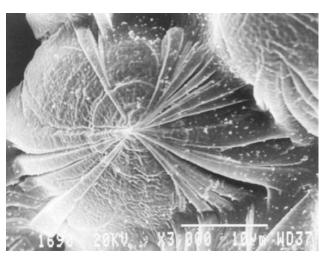


Figura 2.6. Imagen fotográfica obtenida en nuestro Departamento de un crecimiento cristalino esferulítico en un polietileno de baja densidad<sup>30</sup>

El llenado completo del espacio entre las zonas radiales cristalinas tiene lugar a través de ramificaciones amorfas entre laminillas. Cuando estas estructuras esferulíticas entran en contacto unas con otras, sus frentes de crecimiento dan lugar a formas poligonales, visibles mediante microscópio óptico o electrónico.

Como consecuencia de la simetría radial de las esferulitas, una preparación plana de un polímero en estas condiciones, presenta las propiedades ópticas de los cristales uniáxicos. Así, mediante microscopía óptica polarizada es posible observar, en polímeros con esta estructura, y en cada

forma poligonal, la formación de una típica Cruz de Malta, cuyos brazos coinciden con los respectivos planos cruzados del polarizador y analizador.

En el caso del polietileno y para su celdilla unidad, la dimensión b es radial mientras que las dimensiones a y c son tangenciales a la superficie de la esferulita. El número de esferulitas y su tamaño depende de las condiciones de solidificación, fundamentalmente del subenfriamiento, es decir, de la diferencia entre la temperatura de fusión  $(T_m)$  y la temperatura de cristalización  $(T_c)$  y de la velocidad con que se alcanza la temperatura  $T_c$  desde la  $T_m$ . Así, un aumento en la velocidad de subenfriamiento se traduce en un superior número de esferulitas de menor tamaño.

# 2.5. ESPUMAS POLIMÉRICAS

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.

El material más sencillo regular en el que podemos pensar es una red bidimensional de polígonos que se empaquetan para llenar el plano (fig.2.3.a). Los materiales reales tridimensionales están formados por celdas, en forma de poliedros, que llenan el espacio. Si las celdas o poros están unidas y comunicadas de forma que tanto las fase sólida como gaseosa forman un continuo, se dice que el material tiene una estructura de celda abierta figura 2.3.b. En cambio si las celdas están formando poliedros que llenan el espacio tridimensional y en el interior se tiene gas, se dice que la espuma es de poro cerrado 2.3.c.

Desde la primera introducción del caucho espumado, resinas 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 prácticamente cualquier material polimérico.

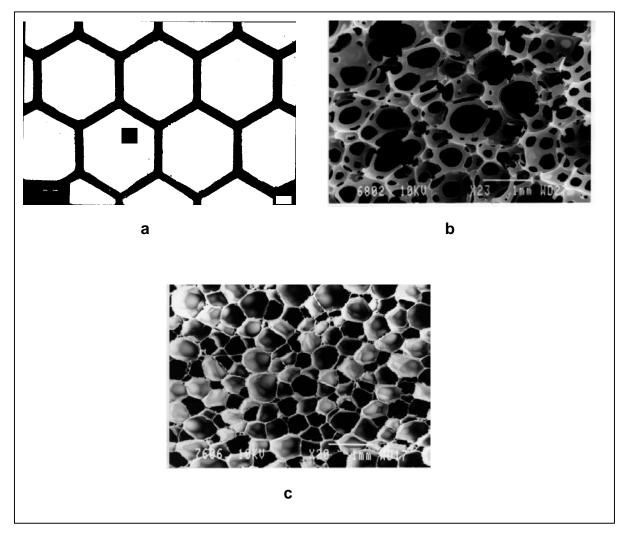


Figura 2.3 Secciones de los tres tipos básicos de materiales celulares. a) Panal, b) Espuma de celda abierta, c) Espuma de celda cerrada.

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 polímero base y el proceso de manufacturación para aplicaciones específicas<sup>31</sup>.

Centrándonos en el caso de las poliolefinas, el desarrollo de nuevas formulaciones y de las técnicas de procesado, ha dado como resultado productos espumados poliolefínicos con un buen aspecto externo, bajas densidades y excelentes propiedades físicas.

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.

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 un crecimiento del 6-9% anual hasta el año  $2004^{32}$  para los termoplásticos, polipropileno, mientras 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<sup>33</sup>.

# 2.6. PROPIEDADES GENERALES.

Al hablar de materiales espumados la gama de posibilidades se amplía en las propiedades que podemos encontrar para los materiales que sirven de base<sup>34</sup>.

En la figura 2.4 se presentan cuatro propiedades físicas importantes, la densidad, el módulo elástico la conductividad térmica y la resistencia a la compresión, para materiales clásicos como los cerámicos, los metales y los polímeros, así como sus correspondientes materiales celulares.

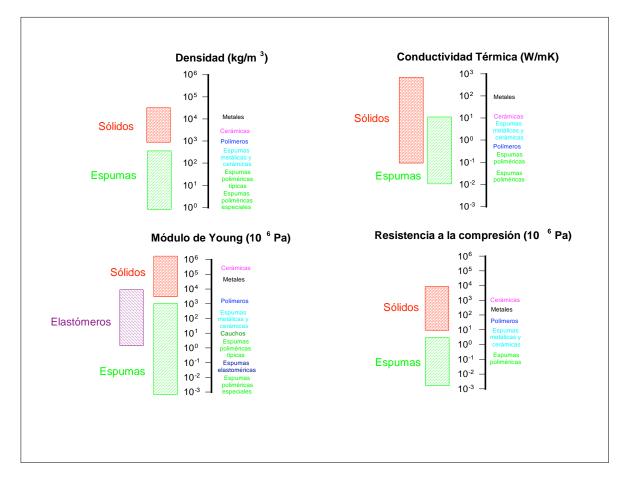


Figura 2.4. Propiedades generales de materiales espumados.

De la figura anterior podemos concluir, que mediante el espumado podemos ampliar el rango de valores para las cuatro propiedades físicas previamente citadas. Se puede ver claramente que la densidad de los materiales celulares es más baja que la de los sólidos continuos, mediante el espumado se pueden obtener materiales de menor conductividad térmica, con menor valor del módulo de elasticidad y una más baja resistencia a la compresión.

Ésta extensa variación de las propiedades crea aplicaciones para las espumas que no pueden cubrirse con el uso de los sólidos continuos<sup>35</sup>.

La baja conductividad térmica permite la producción de elementos para aislamiento térmico, que además son baratos y fiables; en general estos aislantes térmicos solo pueden mejorarse mediante el uso de sistemas de vacío que tienen el inconveniente de ser muy caros<sup>36</sup>. Su baja rigidez permite un rango de aplicaciones amplio donde resulta predominante la comodidad en elementos de amortiguamiento.

Por último, su baja resistencia a la compresión y los elevados valores de la deformación permiten a estos materiales absorber energía mecánica, lo que ha favorecido su mercado ampliándolo.

Los materiales celulares se usan para proteger casi cualquier cosa, desde ordenadores hasta residuos nucleares<sup>37</sup>.

El uso en estructuras, el embalaje, el aislamiento térmico y la flotabilidad son las características que se pueden ver en la figura 2.4 y que están directamente relacionadas con sus aplicaciones.

# 2.6.1 Uso en estructuras.

En la actualidad, algunas de las espumas industriales tienen aplicaciones en estructuras, el ejemplo son los paneles tipo emparedado, diseños que se caracterizan por su elevada rigidez y su bajo peso<sup>38</sup>; algunos de los materiales con mayores aplicaciones son espumas poliméricas hechas de plásticos rígidos y paneles fabricados a partir de aluminio; existen diseños que se usan en el aislamiento de vibraciones mecánicas para la industria y los automóviles, en donde la función principal de la espuma es la del aislamiento térmico y la disipación de energía mecánica, etc.<sup>39,40</sup>

# 2.6.2 Embalaje.

Uno de los sectores de mayor auge se basa en el uso de sólidos celulares para el embalaje de muchos equipos, de diversos tipos, elementos de electrónica, electrodomésticos, piezas de cerámica, etc.

Un embalaje efectivo debe absorber la energía de los impactos o fuerzas generadas sobre él, sin producir esfuerzos por encima de aquellos que puedan soportar los objetos embalados<sup>41,42</sup>.

Dentro del sector de los embalajes, estos materiales presentan ventajas adicionales como son su baja densidad y los ahorros en costos por transporte, presentan excelentes prestaciones en la absorción de energía, tienen un bajo costo por unidad de volumen, así como la ventaja de ser moldeables (espumas termoplásticas), para embalar cualquier objeto, dado que se puede conseguir prácticamente cualquier forma.

Las espumas poliméricas más utilizadas son las de polietileno, poliestireno y poliuretano, éstas adecuadamente formuladas reúnen las prestaciones necesarias para muy diversas aplicaciones.

#### 2.6.3 AISLAMIENTO TÉRMICO.

La baja conductividad térmica de los materiales celulares se explota de diferentes formas, en artículos tan modestos como pueden ser tazas para café desechables y elementos tan sofisticados como son los utilizados en los propulsores de los lanzadores espaciales. Esta variedad de aplicaciones hace que actualmente sean materiales de gran importancia y aplicabilidad, en el sector de aislantes térmicos.

En el transporte de hidrocarburos, materias primas, alimentos, y en general en todas aquellas actividades donde se requiera control de bajas temperatura; como puedan ser: los contenedores acondicionados de ferrocarril, las cámaras frigoríficas de camiones e incluso barcos de transporte de gases licuados, la baja conductividad térmica de las espumas de poliolefina es ampliamente conocida y aprovechada.

Otro resultado que debe tenerse en cuenta es que la masa térmica de las espumas es proporcional a su densidad relativa, la cual lógicamente es mucho menor que la del sólido del que están hechas. Esto es fundamental en aplicaciones donde se necesiten muy bajas temperaturas, ya que utilizando espumas la cantidad de refrigerante necesario para enfriar el aislamiento se reduce. Lo mismo sucede en aplicaciones donde se alcanzan temperaturas superiores. Por ejemplo en el diseño de algunos recintos térmicos gran cantidad de la energía disipada se usa para elevar la temperatura del aislante al nivel deseado. Una baja masa térmica mejora el rendimiento del sistema.

La distribución del mercado mundial de los materiales aislantes, así como valores orientativos de sus conductividades térmicas se recogen en la figuras 2.5 y 2.6. Dentro de los materiales poliméricos los más utilizados son el polietileno, el poliestireno y el nitroetileno.

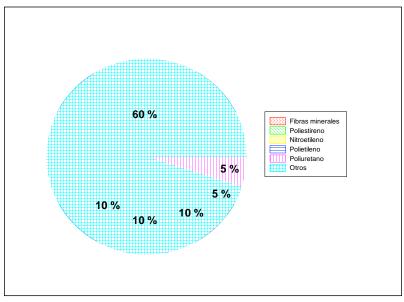


Figura 2.5. Diagrama de sectores del mercado de materiales aislantes

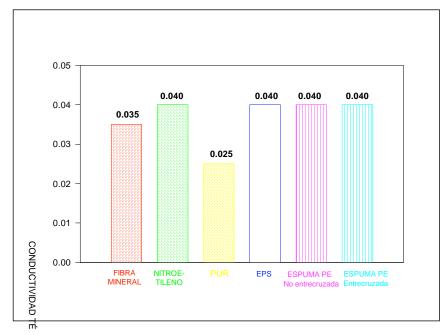


Figura 2.6. Conductividad térmica aproximada de los materiales aislantes más utilizados. EPS poliestireno y PUR poliuretano

#### 2.6.4 Flotabilidad.

Hoy en día, las espumas poliméricas de celda cerrada se usan ampliamente como elementos básicos para asegurar la flotabilidad de diferentes embarcaciones<sup>43</sup>. Estos materiales son muy resistentes ya que debido a su estructura celular retienen su capacidad para flotar incluso cuando han sufrido un daño importante; además no se ven afectados por una prolongada inmersión en agua y no se enmohecen ni corroen.

Los materiales más utilizados en esta aplicación son el poliestireno, el polietileno, y el policloruro de vinilo. Todos ellos pueden ser espumados para dar lugar a una estructura de celda cerrada, que además tiene una buena resistencia al agua.

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

### 2.6.5 Diversas aplicaciones.

Además de lo ya expuesto cita que existen otras aplicaciones como es el caso de la utilización de espumas en la fabricación de la mayoría de los asientos en los automóviles, en los que se utiliza el poliuretano<sup>44,45</sup>

Las espumas de celda abierta tiene también una aplicación por demás significativa cuando se demandan condiciones de asilamiento acústico, en automoción, en edificaciones (paredes y techos), etc.

Otra interesante aplicación de las espumas poliméricas es su utilización como elementos filtrantes de aire, por ser de bajo costo y cumplir con la función de manera excelente. Se emplean como conductos para tinta<sup>46</sup>, por su flexibilidad, resistencia al desgaste y no reaccionar con lubricantes e incluso con enzimas.

Otros usos están relacionados con sus propiedades mecánicas. Su compresibilidad permite su aplicación como tapones de botellas. Su superficie rugosa les confiere un alto coeficiente de fricción, y por ello su empleo como superficies no deslizantes para bandejas, mesas o suelos. Además los materiales de celda cerrada pueden utilizarse como sellantes para el agua y el polvo en automoción.

Finalmente comentar sus interesantes propiedades eléctricas. La atenuación de las ondas electromagnéticas depende de las perdidas dieléctricas del medio a través del que viajan. La baja densidad de las espumas poliméricas les confiere un valor próximo a uno para su constante dieléctrica y un bajo factor de perdidas dieléctricas por unidad de volumen, por lo que son muy recomendables para aislamientos de cables<sup>47</sup>. Además estos materiales, modificados con cargas apropiadas, pueden hacerse conductores, lo que permite usarlos para eliminar cargas estáticas, como por ejemplo en el embalaje de chips electrónicos<sup>48</sup>

# 2.6.6 Aplicaciones de las espumas de polietileno (PE) y copolimero etileno acetato de vinilo(EVA).

Actualmente la industria de materiales espumados ha evolucionado considerablemente, en términos del conocimiento de los principios fundamentales que gobiernan esta tecnología. Resultado de años de trabajo e investigación es que prácticamente cualquier material puede ser espumado, pero desde luego otro aspecto es que los costos necesarios para fabricarlos compensen su uso y fabricación

En cuanto a las aplicaciones de las espumas de poliolefinas en la tabla 2.3 siguiente hemos recopilado algunas de ellas.

Área de utilización	Requerimientos	Aplicaciones	
CONSTRUCCIÓN	Amplio rango de resistencia a la compresión Amplio rango de dureza Comportamiento ignífugo Capacidad para el aislamiento térmico y acústico Resistencia química Baja absorción de agua Estabilidad térmica en el rango de	Aislamiento acústico y contra impactos en paredes y suelos Aislamiento térmico en techos paredes y tubos Juntas de sellado Bovedillas Juntas de expansión	
	utilización Espesores variables Bajo peso específico Bajo peso específico	Suelos flotantes	
AUTOMOCIÓN	Atenuantes frente a las vibraciones y el ruido Aislamientos térmicos Monocomponentes más fáciles de reciclar Técnicas de producción limpias Termoconformado Materiales químicamente inertes Estabilidad térmica Estabilidad frente a la radiación ultravioleta	Juntas de estanqueidad Salpicaderos Paneles en techos y puertas Aislamiento térmico, acústico y contra el agua	
EMBALAJE	Bajo peso del embalaje Buen aspecto y posibilidad de tener diferentes colores Adecuado comportamiento mecánico tanto estático como dinámico Posibilidad de reutilización y reciclado Absorción de altas energías de impacto	Embalaje protector y antichoque Paquetes y sobres Bolsas térmicas Laminas separadores	
CONSUMO	Confort Bajo peso específico Flexibilidad Superficies lisas Compatible con la piel, inerte Facilidad de lavado y secado Resistente al sudor Buen aspecto Buen comportamiento ante impactos Amplio rango de colores	Esterillas y colchonetas (camping, deportes, suelos) Mochilas Protección corporal contra impactos (rodilleras, espinilleras, cascos) Asientos Juguetes y juegos (puzles, juegos flotantes, etc) Plantillas Protecciones para zapatos	
APLICACIONES PARA ELEMENTOS FLOTANTES	Baja absorción de agua Buena capacidad para absorber impactos Capacidad de recuperación tras una compresión. Larga vida Estabilidad química y térmica Comportamiento ignífugo	Artículos de natación Mangueras flotantes Trajes salvavidas Tablas flotantes Balizas Boyas salvavidas Barreras antipolución Planchas de surf	
APLICACIONES MÉDICAS	Amplio rango de resistencia a la compresión Conveniente dureza Disponibilidad de distintos espesores No tóxica/químicamente inerte Higiénica Compatibilidad para adhesión Ambientalmente neutra Termoconformado	Almohadilla para electrocardiogramas Plantillas ortopédicas Almohadillas para cubrir miembros ortopédicos Entablillamientos Tiritas	
ELECTRICIDAD Y ELECTRÓNICA	Bajo peso específico Estabilidad mecánica Características conductoras (mezcladas con negro de carbono)	Embalaje para componentes microelectrónicos Protección para cajas de Faraday Tapices antiestáticos Insercción de pins Embalaje antiestático	

Tabla 2.3. Espectro de aplicaciones actuales de las espumas con base polieolefínica

Resumiendo, decir que el desarrollo de nuevas formulaciones y técnicas de procesado han dado como resultado productos espumados con muy buen aspecto baja densidad y excelentes propiedades físicas y mecánicas.

#### 2.7. EL ESPUMADO DE MATERIALES.

Los materiales más comunes en la fabricación de espumas son los polímeros, pero también las aleaciones metálicas actualmente tienen un desarrollo muy importante. De igual forma los vidrios y cerámicos se pueden espumar y obtener estructuras con celdas, los procedimientos de fabricación en todos estos materiales tienen un desarrollo muy próximo. En los siguientes apartados revisaremos las formas en que son procesados todos ellos haciendo énfasis en las espumas de nuestra investigación.

Las características físicas y químicas en nuestros materiales de partida, son determinantes para lograr las metas propuestas teniendo en cuenta los espumantes y tipos de espumado así como las técnicas más adecuadas a nuestro alcance. <sup>49,50</sup>.

# 2.7.1 Agentes espumantes.

En general se utilizan gases inertes como el CO<sub>2</sub> o el N<sub>2</sub>, que se disuelven en el polímero en estado fundido mediante la aplicación de una alta presión, formándose la estructura celular al reducir dicha presión. También se utilizan líquidos de bajos puntos de ebullición que cumplan con el protocolo de Montreal, como por ejemplo los hidroclorofluorcarbonados llamados HCFC<sub>s</sub>, fluorcarbonados, metileno,

cloruro de metileno, pentano e isobutano, Estos y otros han de conformar la estructura celular cuando se les somete a temperaturas por encima de sus puntos de ebullición e inferior a las de descomposición de los polímeros base.

Otra posibilidad ampliamente empleada es la utilización de agentes espumantes químicos, estos compuestos son aditivos que se caracterizan porque cuando se calientan por encima de una determinada temperatura (temperatura de descomposición) se descomponen dando lugar a un gas. También es posible lograr este espumado mediante la interacción entre dos reactivos (espumas de poliuretano)<sup>51</sup>.

Cada proceso específico puede dar lugar a espumas de celda abierta o cerrada. Ello va a depender fundamentalmente de la reología y de la tensión superficial de los fluidos en el estado fundido<sup>52</sup>. En algunos casos, en función de determinadas aplicaciones finales del material, las espumas de celda cerrada son sometidas a un proceso final llamado reticulación en el que se rompen mecánicamente las caras de las celdas para dar lugar a un material de celda abierta<sup>53</sup>.

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

Las espumas basadas en vidrios se conforman con métodos paralelos a los empleados para el caso de las espumas poliméricas, principalmente mediante el uso de agentes espumantes de tipo químico<sup>54</sup>(H<sub>2</sub>S).

Por último, las espumas cerámicas se producen mediante el infiltrado de una capa polimérica en una fina pasta de cerámica en agua o en otro fluido, cuando el conjunto se quema la capa de cerámica se une dando una imagen de la espuma original<sup>55</sup>.

También se pueden producir materiales celulares uniendo esferas que fueron previamente expandidas. El poliestireno se espuma en algunos casos de esta forma y el material final se consigue uniendo térmicamente dichas esferas porosas<sup>56</sup>.

También las fibras pueden unirse para dar matrices de muy baja densidad (fieltro), lo que da lugar a sistemas que tienen mucho en común con los materiales celulares<sup>57</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Madruga, E. L., Revista de Plásticos Modernos, **467**, 416, 1995.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Gómez Fatou, J.M., Polímeros de Adición, Anuario de Plásticos, 1985.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Del Amo Fernández, B., Revista de Plásticos Modernos, **467**, 439,1995

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Almanza, O., "Caracterización y Modelización de las Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas con base Polietileno", Tesis Doctoral, 2000.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> De Saja, J.A., "Introducción a la Física de Materiales", Universidad de Valladolid, 2000.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Almanza, O., "Caracterización y Modelización de las Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas con base Polietileno". Tesis Doctoral. 2000.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> 2000 World Polyolefins Análisis, Multiclient Service of Chemical Markets Associates, INC.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Polypropilene, Gobi Internacional, World Business Information, Southbank House, Black Prince Road, London, Junio,

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Begoña Peña García, "Polipropileno Isotáctico Metalocénico: Diferenciación, Propiedades y Aplicaciones", Revista de Plásticos Modernos, Vol. 83, № 549, 2002.

- Begoña Peña García, "Polipropileno Isotáctico Metalocénico: Diferenciación, Propiedades y Aplicaciones, Revista de Plásticos Modernos", Vol. 83, Nº 549, 2002.
- <sup>11</sup> McCrum, N.G., Buckley, C. P., and Bucknall, C.B., Principles of Polymers Engineering, Oxford Science Publications, 1997.
- <sup>12</sup> Gedge, U.W., Polymer Physics, Chapman & Hall, London 1995.
- <sup>13</sup> Gómez Fatou, J.M., Polímeros de Adición, Anuario de Plásticos, 1985.
- <sup>14</sup> Evans, D. Metallocene Technology, Internal Publications, 1999.
- McCrum, N.G., Buckley, C. P., and Bucknall, C.B.,"Principles of Polymers Engineering, Oxford Science Publications", 1997.
- Natta, G., Corradini, p., Allegra, G., J. Polymer Science, **51**, pag 399,1961
- Evans, D., Metallocene Technology, Internal Publications, 1999.
- <sup>18</sup> Seymour, B. R., and Carear, Jr, Ch. E., "Introducción a la Química de los Polímeros", ed. Reverté S.A.,1995
- <sup>19</sup> Gómez Fatou, J.M., Polímeros de Adición, Anuario de Plásticos, 1985.
- <sup>20</sup> Charrier, J.M., "Polymeric Materials and Processing: Plastics Elastomers and Composites", Oxford University Press, pag 63, 1990.
- <sup>21</sup> Gómez Fatou, J.M., Polímeros de Adición, Anuario de Plásticos, 1985.
- <sup>22</sup> Charrier, J.M., "Polymeric Materials and Processing: Plastics Elastomers and Composites", Oxford University Press, pag 63, 1990.
- <sup>23</sup> Rodríguez- Pérez, M.A., "Propiedades térmicas y Mecánicas de Espumas de Poliolefinas", Tesis Doctoral, 1998.
- <sup>24</sup> De Saja, J.A., "Introducción a la Física de Materiales", Universidad de Valladolid, 2000.
- 25 .Rodríguez Llorente, S., "Análisis Mecánico Dinámico: Estudio del Poli(Etilén Tereftalato)", Memoria para optar al Grado de Licenciado en Ciencias Físicas, 1994.
- <sup>26</sup> Ward, I. M., "Mechanical Properties of Solid Polymers", 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley &Sons, N.Y., USA.
- <sup>27</sup> De Saja, J. A., "Introducción a la Física de Materiales", Universidad de Valladolid, 2000.
- <sup>28</sup> .-Young, R. J., and Lovell, P. A., "Introduction to Polymers", 2<sup>nd</sup> edition, Chapman & Hall, London, p.276, 1994
- <sup>29</sup> De Saja, J. A., "Introducción a la Física de Materiales", Universidad de Valladolid, 2000.
- <sup>30</sup> Almanza, O., "Caracterización y Modelización de las Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas con Base Polietileno", Tesis Doctoral, 2000.
- 31 Kishan C. Khemani, (editor), "Poymer Foams, Science and Technology", American Chemical Society, Washington, D. C: 1997

- <sup>32</sup> Begoña Peña García, "Polipropileno Isotáctico Metalocénico: Diferenciación, Propiedades y Aplicaciones", Revista de Plásticos Modernos, Vol. 83, Nº 549, 2002.
- <sup>33</sup> Kishan C. Khemani, (editor), "Poymer Foams, Science and Technology", American Chemical Society, Washington, D. C:, 1997.
- <sup>34</sup> Gibson, L. J., Ashby, M. F., "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, p.5, 1988.
- Gibson, L. J., Ashby, M. F., "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, p.5, 1988.
- <sup>36</sup> Gliksaman, I. R., "Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour", Hilyard, N. C. and Cunningham, A. C., (ed), Chapman and Hall, London, p.104, 1994.
- <sup>37</sup> Zangh, J. and Ashby, M. F., "Mechanical Properties of Porous and Cellular Materials", Sieradzki, J., Green, D. J. and Gibson, L. J., eds., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **207**, Boston, 1991.
- 38 ."Rodríguez Pérez, M. A., "Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de poliolefinas", Tesis Doctoral, 1998.
- <sup>39</sup> De Saia, J. A., Introducción a la Física de Materiales", Universidad de Valladolid, 2000.
- 40 .Rodríguez Llorente, S., "Análisis Mecánico Dinámico: Estudio del Poli(Etilén Tereftalato)", Memoria para optar al Grado de Licenciado en Ciencias Físicas, 1994.
- <sup>41</sup> McCrum, N.G., Buckley, C. P., and Bucknall, C. B., "Principles of Polymers Engineering", Oxford Science Publications, 1997.
- $^{\rm 42}$  Gedde, U. W., "Polymer Physics", Chapman & Hall, London, 1995.
- 43 Gibson, L. J., Ashby, M. F., "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, p.7, 1988.
- <sup>44</sup> Lacosta Berna, J. M., Revista de Plásticos Modernos, **435**, 289, 1992.
- <sup>45</sup> .Hilyard, N.C., Lee W.L, Cunningham, A., Energy Dissipation in Polyurethane Cushion Foams and its Role in Dynamic Ride Confort, Buist, J. M. ed., Proceedings of the International Conference on Cellular Polymers, Rapra Technology LTD , London, U. K., 1991.
- <sup>46</sup> Phillips, J. C., J. Appl. Polym. Sci., **55**, 527, 1995.
- .Vishu, S., "Handbook of Plastics Testing Technology", John Wiley and Sons Inc., New York, p.290, 1984.
- <sup>48</sup> Hedrick, J., Labadie, J., Russel, T., Hofer, D., Wakharker, V., Polymer, **34**, 4717, 1993.
- 49 .-Del Amo Fernández, B., Revista de Plásticos Modernos, 467, 439,1995.
- <sup>50</sup> De Saja, J. A., "Introducción a la Física de Materiales", Universidad de Valladolid, 2000.
- <sup>51</sup> Artavia, L. D., Macosko, C. W., "Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour", Hilyard, N. C. and Cunningham, A. C., (ed), Chapman and Hall, London, p.104, 1994.

 $<sup>^{52}</sup>$  Lacosta Berna, J. M., Revista de Plásticos Modernos,  $\boldsymbol{435},$  289, 1992.

<sup>&</sup>lt;sup>53</sup> Lacosta Berna, J. M., Revista de Plásticos Modernos, **435**, 289, 1992.

<sup>.</sup> Gibson, L. J., Ashby, M. F., "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, p.5, 1988.

<sup>.</sup> Gibson, L. J., Ashby, M. F., "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, p.5, 1988.

<sup>.</sup>Gibson, L. J., Ashby, M. F., "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, p.5, 1988.

<sup>&</sup>lt;sup>57</sup> .-Gibson, L. J., Ashby, M. F., "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, p.5, 1988.

# CAPITULO TERCERO MATERIALES

# 3.1 INTRODUCCIÓN

Las espumas de poliolefinas, objeto de este estudio nos fueron proporcionadas por la empresa Microcel, ubicada en la población de Burgos (Polígono Industrial de Villalonquejar).

Dentro de los productos que fabrica la empresa se encuentran diversos tipos de espumas, principalmente basadas en polietileno (PE) y el copolímero etileno acetato de vinilo (EVA).

La elección de las muestras se realizó en base a tener composición química diferente y además se pidió que se facilitaran con distintos grados de densidad.

La motivación para establecer la comunicación con esta empresa se debió a nuestro interés por el proceso de fabricación de sus espumas, proceso conocido como de *moldeo por compresión*.

Dentro de los proyectos de investigación que se han desarrollado en el Departamento, se han estudiado materiales basados en similares polímeros pero provenientes de otras metodologías de fabricación, proceso semicontinuo con entrecruzado por irradiación, y proceso de disolución de nitrógeno gas<sup>1,2</sup>. En este proyecto se contemplaba en primer lugar el estudio de estos productos y el posible efecto que sobre sus propiedades pudiese tener esta tecnología de producción. En segundo lugar se pretende comparar los distintos materiales que se producen en los diferentes procesos citados y determinar las diferencias, favorables o desfavorables, que presentan las espumas obtenidas.

Queremos mencionar que diversos aspectos muy concretos relacionados con la producción en esta empresa se mantendrán en estricto apego a la confidencialidad.

En este capítulo comenzamos con la descripción del proceso de producción de los materiales objeto de estudio, moldeo por compresión, posteriormente también se incluyen los aspectos más significativos relacionados con las tecnologías productivas del proceso semicontinuo con entrecruzado por irradiación, y del proceso de disolución de nitrógeno gas. En el capítulo octavo de esta memoria se acometerá el citado estudio comparativo entre muestras producidas con estos procesos y las producidas mediante el moldeo por compresión.

# 3.2. PROCESO DE ESPUMADO POR COMPRESIÓN

Las espumas de poliolefina, comerciales altamente expandidas, se clasifican según su forma y proceso de fabricación en tres grupos de productos: espumas extruidas, perlas de espuma moldeable y espumas de poliolefina reticulada.

Centrándonos en estas últimas, los procesos de poliolefina reticulada se denominan así porque requiere un entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, necesario para la estabilización de la burbuja generada durante la fase de espumación y además para incrementar la resistencia de la espuma frente al colapso térmico. Dentro de este grupo de espumas, desde el punto de vista de su forma, existe dos tipos de productos: láminas (ver apartado 5.2) y bloques.

El producto comercial MICROLEN® consiste en bloques de espuma de poliolefina reticulada, fabricados bajo un proceso por lotes que emplea un agente espumante químico. Este método se denomina *proceso de moldeo por compresión*, dado que la forma de la espuma se obtiene de un molde en una prensa caliente. Este procedimiento es una evolución del antiguo procedimiento de fabricación de goma espuma. Las compañías Sanwa Chemical CO. y Furukawa Electric Co. del Japón fueron las artífices del moderno proceso de moldeado por compresión en dos fases y comercializaron los productos a finales de la década de 1960³.

Existe otro procedimiento industrial de fabricación de bloques de espumas de poliolefina reticulada, que utiliza nitrógeno como agente espumante desarrollado

por la empresa BXL Plastics del Reino Unido, actualmente Zotefoams Plc. (ver apartado 3.3).4

# 3.2.1. Descripción del proceso

El método de moldeo por compresión es un proceso de fabricación discontinuo (por lotes), que esencialmente consta de tres etapas (figura 3.1):

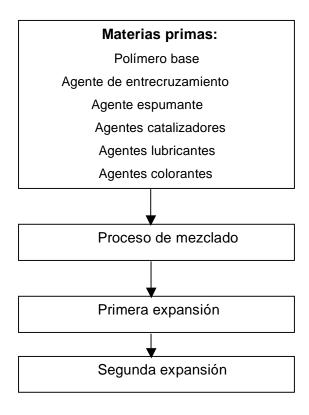


Figura 3. 1. Etapas del proceso de espumado mediante moldeo por compresión

#### Mezclado

Consiste en hacer una mezcla homogénea y fundida del polímero con todos los componentes de la formulación.

Los principales componentes son: el agente espumante, añadido en una proporción adecuada que generará en la siguiente etapa el gas de expansión, el agente reticulante introducido para producir el entrecruzamiento del polímero, diversos aditivos para mejorar la procesabilidad (ayudantes de proceso) y otros aditivos que confieran propiedades especiales a la espuma, como pueden ser cargas, retardantes de llama, agentes antiestáticos y electro conductivos, pigmentos, etc.

Todos ingredientes de la mezcla se incorporan a un mezclador interno tipo Banbury (marca registrada de Farrel Corp.) y después de un tiempo establecido pasan a otro mezclador de dos cilindros, que lamina la masa fundida, obteniéndose así una preforma sólida que posteriormente pueda ser espumada.

Es necesario un estricto control de la temperatura del proceso producción de la plancha, ya que una prematuro entrecruzamiento traería consecuencias no deseables para el producto.

# Primera expansión.

En esta segunda etapa las preformas se introducen en una prensa en la que a una temperatura predeterminada se va a realizar una primera expansión. La prensa es de moldes calientes, por lo que durante esta fase se transmite el calor de forma uniforme a la mezcla, produciéndose una fusión de la misma y la descomposición de los agentes reticulante y espumante.

La acción del agente reticulante hace que el polímero se entrecruce (se reticule), aumentando su viscosidad. La descomposición del agente espumante hace que el material adquiera una presión interna elevada; en estas condiciones de viscosidad y presión se produce la nucleación de las celdillas.

Tras un periodo de tiempo, se abre la prensa produciéndose una rápida expansión del material. La aplicación previa un agente desmoldeante sobre la superficie de los moldes facilita su extracción. El resultado es un bloque reticulado y preexpandido. Se requiere un control muy preciso de las variables del proceso para obtener el curado preciso del material y una relación de expansión máxima de 6.

# Segunda etapa de expansión.

La expansión de la espuma se completa a presión atmosférica. Las espumas extraídas de la fase anterior se introducen en las cavidades de un molde caliente cuyas dimensiones son las que ha de adoptar la espuma final. Se obtiene así relaciones de expansión que llegan hasta 40.

Cuando la espuma ha rellenado el molde, se inicia un ciclo libre de enfriamiento hasta que la espuma adquiera la temperatura ambiente.

En la figura 3.2 se observan micrografias de un mismo material en las distintas etapas del proceso. En la primera fase se produce un material compacto (figura 3.2..a) en el que ya aparecen pequeñas cavidades. Tras la primera fase del espumado (figura 3.2.b) ya aparece la estructura celular sin bien las celdas son de pequeño tamaño, tras la última etapa del proceso se obtiene una espuma final con las características celdillas poliédricas (figura 3.2.c).

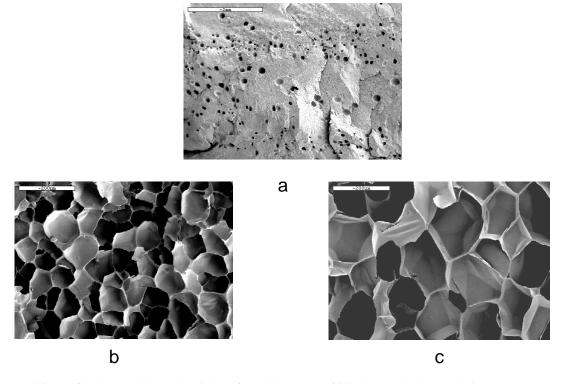


Figura 3.2. Microgrofias de materiales en las distintas fases del proceso. a) Material mezclado para dar lugar a la preforma, b) material tras la primera fase de expansión, c) material tras la fase de expansión.

#### 3.2.2. Principales ingredientes del compuesto

#### Polímero base

Se utiliza indistintamente, entre otros, polietileno de baja densidad (LDPE) o el copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA).

Desde el punto de vista de la procesabilidad, el principal criterio de selección del polímero viene determinado por su reología o variación de la viscosidad del fundido con respecto a las variables tiempo, temperatura y presión, que no tienen por qué ser independientes entre sí. También influyen otros factores como la aditivación, el trabajo de cizalla, la degradación termoxidativa y especialmente la reticulación experimentada por el polímero.

Es difícil establecer una relación entre la procesabilidad del polímero y sus propiedades físico-químicas, por eso para la selección del polímero idóneo se recurre a métodos empíricos. La densidad, el índice de fluidez y el contenido de acetato de vinilo de los polímeros tienen gran influencia en algunos de los factores como la temperatura de procesado, la eficacia de la reacción de reticulación y las propiedades de la espuma final. Ciertas propiedades no requeridas, pueden ser compensadas cambiando las cantidades de los otros ingredientes que forman parte del compuesto.

#### Agente reticulante

Como agente reticulante se utiliza un peróxido orgánico; su elección viene determinada por su temperatura de descomposición que ha de ser sensiblemente superior a la temperatura de fusión de la poliolefina utilizada, que va desde los 80°C para el EVA hasta los 110°C para el LDPE.

Concretamente el agente reticulante que emplea Microcel es el peróxido de dicumilo cuya temperatura de descomposición es de 179° en un periodo de vida media de 1 min.

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & CH_3 \\
 & CH_3 & CH_3 \\
 & CH_3 & CH_3
\end{array}$$

Peróxido dicumilo

La cantidad de peróxido necesario para obtener un cierto grado de reticulación depende del tipo de polímero utilizado, de la temperatura de procesamiento y de los catalizadores utilizados en el proceso.

# Agente espumante

Como agente espumante químico se utiliza la azodicarbonamida cuyas caracteríticas principales son:

- Temperatura de descomposición es de 254°C para un periodo de vida media de 1 min, que se puede reducir con la adición de activadores.
- Una velocidad de descomposición que se puede modificar y ajustar, a través de su tamaño de partícula.
- Una composición gaseosa mayoritariamente de nitrógeno y monóxido de carbono, que no producen encogimiento durante el intercambio gaseoso a través de la membrana celular.
  - El poder de liberación de gas es muy elevado, pudiendo llegar a 230 ml/g.

$$\begin{array}{cccc}
O & O \\
\parallel & \parallel \\
H_2N - C - N = N - C - NH_2
\end{array}$$

A zo dicarbonamida

#### Activadores

Para bajar la temperatura de descomposición del agente espumante y lograr sincronizar la reacción de espumación con la reacción de reticulación, se utiliza un activador como el óxido de zinc.

#### Colorantes

Finalmente la presencia de colorantes permite modificar el aspecto usual de las espumas que es blanco y con la adición de, por ejemplo, negro de humo se puede producir espumas de color negro; dependiendo de su concentración en este caso el tono puede variar desde colores cercanos al gris hasta el negro intenso.

Cabe hacer mención que en determinados productos sólo se requiere una primera etapa de espumado, esto está directamente en relación con la densidad que se desea obtener en el material; así los materiales con densidades por encima de los 70 kg/m³ se obtienen con sólo una etapa de expansión. En nuestro caso todos los materiales caracterizados se obtuvieron en un proceso de dos etapas.

#### 3.2.3. Transformación tras fabricación.

Las espumas extraídas del proceso final de espumado, son bloques de *(2 m x 1 m x 9 cm)*, que son cortados con una sierra de cinta, que elimina del bloque, en primer lugar, las dos superficies (ver figura 3.3) mediante dos pequeños cortes de 5 mm. Después, normalmente se seccionan planchas de 1 cm de espesor (8 planchas por cada bloque), aunque lógicamente puedan suministarse otros espesores según demanda del cliente.

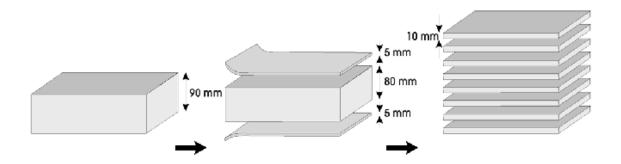


Figura. 3.3 Representación del sistema de corte de los bloques.<sup>5</sup>

# **Direcciones principales**

Con objeto de caracterizar la eventual anisotropía de las espumas, en el bloque espumado se establecieron las direcciones principales características que aparecen en la figura 3.4 y además se numeraron las planchas de cada bloque de la 1 a la 8 desde la parte superior a la inferior.

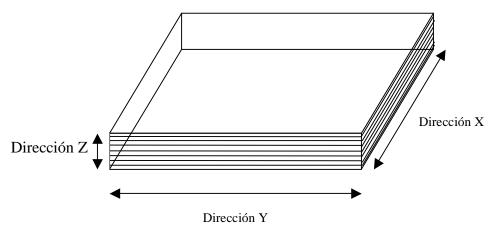


Figura 3.4. Direcciones principales en el bloque

# 3.2.4 Notación utilzada durante el trabajo

Atendiendo a las características químicas de los materiales empleados, se han establecido dos grupos de espumas con base:

- a) Polietilenos de baja densidad (LDPE)
- b) Copolímero etileno acetato de vinilo (EVA).

En la notación de cada muestra aparecen las letras PE y CO según están formuladas con uno u otro componente.

Por otra parte las espumas bajo estudio presentan distintos grados de expansión, por ejemplo 15,20, 30 y 40 para el PE.

Recordemos que el grado de expansión es la relación entre el volumen final del material tras ser espumado y el volumen inicial antes de procesarse.

La densidad nominal aproximada se puede obtener dividiendo 1000 entre el grado de expansión.

Para incidir en este matiz la notación que se utilizó fue:

PE15, PE15N, PE20, PE30 y PE40 para los polietilenos. CO20, CO25, CO30 y CO35 para los copolímeros EVA

La letra N se utiliza para distinguir las muestras negras a las que les adicionó negro de carbono en su elaboración. Como se explicó en el apartado anterior cada bloque se cortó en 8 planchas de 1 cm. Para dar cuenta de la posición de la plancha en el bloque se recurrió a un dígito adicional del 1 al 8.

Como nota complementaria y para no crear confusión en los bloques PE15 y PE15N, de 6 cm de grosor solo se cortaron cuatro planchas, por lo que se dispuso de materiales con notación del 1 al 4. Por ejemplo la muestra PE20(6) representa una espuma de polietileno de grado de expansión 20 y por lo tanto densidad nóminal de 50 kg/m³ (1000/20) extraida de la plancha número 6 del bloque PE30.

#### 3.2.5. Materiales estudiados

En la tabla 3.1. se recogen el conjunto de materiales estudiados, así como algunas de sus características principales.

Bloque	Composición química	Número de planchas	Densidad Nominal (kg/m³)
PE15N	LDPE	4	67
PE15B	LDPE	4	67
PEB EL	LDPE	8	-
PE20	LDPE	8	50
PE30	LDPE	8	33
PE40	LDPE	8	25
CO20	EVA	8	50
CO30	EVA	8	33
COB EL	LDPE+EVA	8	-

Tabla 3.1. Principales características de las espumas bajo estudio

Como se observa en la tabla hay dos muestras cuya notación no se corresponde con la descrita previamente. Estos dos materiales especiales no son materiales comerciales y se nos suministraron para evaluar el efecto de diferentes parámetros de un procesado no estandar.

Así por una parte, el bloque PEB EL es un material en el que proceso de producción difere de los anteriores en la seguda expansión que en lugar de realizarse en un molde cerrado se produjo sin molde que limitase la expansión de la espuma.

Por otro lado, el bloque COBL correspone con un producto basado en una mezcla de EVA y PE, mezcla no habitual en las espumas comerciales fabricadas por MIcrocel.

# 3.3. PROCESOS PARA OBTENER LÁMINAS EN ESPUMAS DE POLIOLEFINAS ENTRECRUZADAS.

#### 3.2.1 Procesos semicontinuos.

Un diagrama del proceso de fabricación de estos dos tipos de materiales se muestra en la figura 3.5.

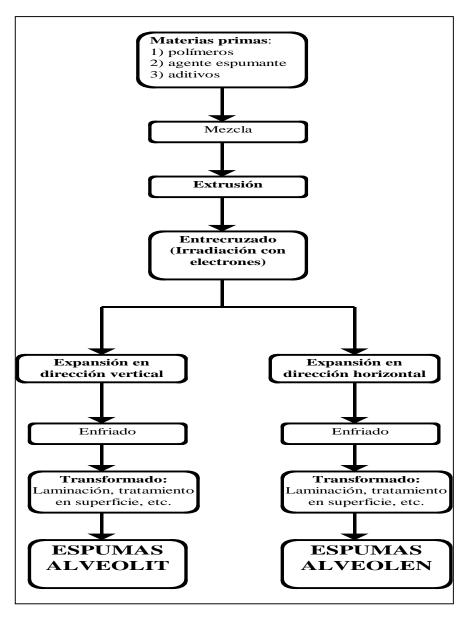


Figura 3.5. Esquema de los procesos de espumado de las muestras ALVEOLIT y ALVEOLEN.

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

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

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

El porcentaje de agente espumante incluido en la mezcla inicial depende del grado de expansión que se desea obtener en la espuma (este valor varía en nuestras muestras entre 16 partes por cada 100 de polímero para las espumas de menor densidad, hasta las 2 partes por cada 100 de polímero para las espumas de mayor densidad)<sup>6</sup>. Por otro lado, y debido a que en este tipo de procesos el entrecruzamiento y la expansión se realizan por separado la distribución de tamaños de partícula para el agente espumante, aspecto que resulta fundamental en los procesos semicontinuos en los que el entrecruzamiento se realiza mediante la utilización de peróxidos, no es un parámetro sobre el que existan restricciones especiales<sup>7</sup>.

Los pigmentos utilizados son compuestos inorgánicos de cadmio, cromo, plomo, mercurio, etc. En ningún caso la cantidad total utilizada excede las 100 partes por millón (0.01%)<sup>8</sup> y su influencia en las propiedades físicas es despreciable.

Por último los aditivos que se incluyen en la formulación inicial, son productos químicos cuya formulación depende de la aplicación final del

material; así se pueden encontrar compuestos ignífugos, estabilizadores frente a la radiación ultravioleta, etc.

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

Las temperaturas en rodillos oscilan entre los 130 y 145°C. Estas temperaturas confieren a la mezcla la fluidez necesaria para su procesado, y además facilitan la adecuada dispersión de la azodicarbonamida sin una predescomposición de la misma.

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

El entrecruzamiento recordemos consiste en generar una red tridimensional, mediante la unión de las macromoléculas; en nuestro caso, a través de la formación de enlaces covalentes. Existe abundante bibliografía sobre este proceso, que esencialmente los autores dividen en dos fases <sup>9,10,11,12,13,14,15,16</sup>. En la primera se generan radicales libres en las cadenas poliméricas mediante la extracción forzada de átomos de hidrógeno, en la segunda fase parte los radicales formados se unen para dar lugar a la red tridimensional.

Algunos de los polímeros que pueden entrecruzarse por irradiación utilizando una dosis apropiada son: el polietileno, los copolímeros de etileno propileno, los copolímeros de etileno y acetato de vinilo, el polibutadieno, el polifluoruro de vinilo, etc. Otros polímeros como por ejemplo el PVC, el polipropileno, las poliamidas, los poliesteres y los poliuretanos termoplásticos pueden también entrecruzarse por irradiación realizando una mezcla previa de dichos materiales con un

pequeño porcentaje de un monómero polifuncional, o mediante el mezclado con un polímero que pueda ser entrecruzado fácilmente mediante irradiación.

# c) Características del proceso de irradiación.

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

Este proceso depende de dos parámetros fundamentales: la dosis recibida por la plancha y la penetración del haz electrónico, este último parámetro es proporcional al voltaje utilizado para acelerar los electrones y es inversamente proporcional a la densidad del material irradiado.

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

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

### d) Expansión.

Una vez que la plancha ha sido entrecruzada se procede a su expansión. Para ello se la hace pasar por un horno a una temperatura por encima de la de activación del agente espumante (aproximadamente 175°C). Los gases generados son principalmente nitrógeno y dióxido de carbono 17. Dependiendo de la geometría con la que se lleva a cabo este proceso vamos a tener dos tipos de materiales.

# 1) ALVEOLIT, materiales T

El proceso se lleva a cabo mediante el paso de la plancha sólida por un horno de aire en la dirección vertical (figura 3.6). Durante este proceso la plancha es estirada en la dirección de espumado, y ello va a dar lugar a un material con sus celdas alargadas en dicha dirección 18,19. Tras el espumado, la plancha se enfría haciéndola pasar por una serie de rodillos refrigerados. La ventaja de este proceso es que se pueden obtener materiales de muy bajo espesor.

Mediante este técnica se pueden obtener materiales con densidades comprendidas entre los 25 y 250 kg/m³ y espesores entre los 0.5 mm y los 8 mm.

El proceso industrial tiene asociadas unas tolerancias en densidad y espesor apreciables. La tolerancia media en densidades (medida de acuerdo con la norma ISO 845) es del orden del ±13%, mientras que la tolerancia media en espesores (medida siguiendo las indicaciones de la norma ISO 1926) es del 9%<sup>20</sup>. Estos valores son un indicativo de que las propiedades de dos planchas, realizadas en las mismas condiciones, y por lo tanto denominadas con siglas idénticas, pueden resultar bastantes diferentes.

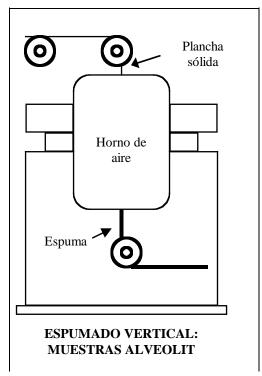


Figura 3.6. Geometría del espumado vertical

Por esto, en nuestra investigación, cada plancha debe ser analizada por separado. Este resultado, es común a prácticamente todas las técnicas de espumado.

# 2) ALVEOLEN, materiales N.

En este caso el proceso de espumado se realiza mediante el paso de la plancha sólida entrecruzada, a través de un horno en la dirección horizontal (figura 3.7). La plancha se mueve en una cinta transportadora, y para que no toque ninguna superficie sólida se la hace flotar mediante un flujo de aire caliente. En este proceso la plancha es también estirada, lo que también tiende a generar celdas alargadas en la dirección de espumado<sup>21,22</sup>. Tras el espumado la plancha se enfría, haciéndola pasar por una serie de rodillos fríos. La ventaja de esta segunda técnica es que se pueden espumar materiales de elevado espesor (hasta 12 mm).

El rango de espumas Alveolen se extiende entre los 28 y 300 kg/m³ para la densidad, y entre los 4 y 12 mm para los espesores.

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

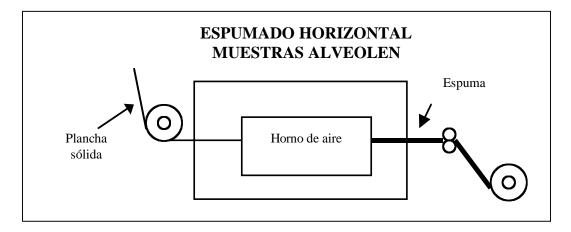


Figura 3.7.Geometría del espumado horizontal

## e) Direcciones.

En las discusiones que se establecerá en el capítulo 8 es conveniente fijar, para cada tipo de material, tres direcciones que, en principio, no pueden considerarse equivalentes. Éstas son, la dirección de espumado o dirección de la máquina (MD), la dirección transversal (TD) y la dirección del espesor (ED) (ver figuras 3.8 y 3.9).

# f) Transformación y almacenaje.

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

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

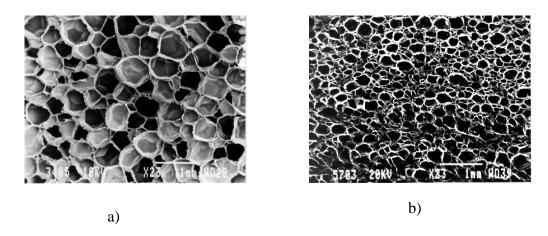
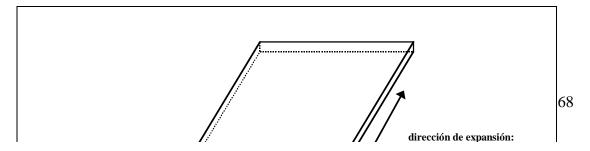


Figura 3.8 Fotomicrografías de dos espumas de similares densidades 49 kg/m³ expandidas mediante el Proceso Sekisui a) espumado horizontal, b) espumado vertical



# 3.4. PROCESO MEDIANTE DISOLUCIÓN DE NITRÓGENO

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/m³ 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 3.10 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.

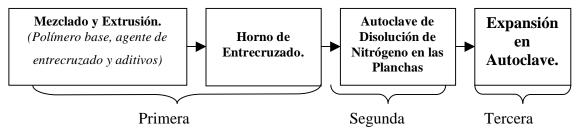


Figura 3.10. Fases del proceso de espumado por disolución de nitrógeno

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

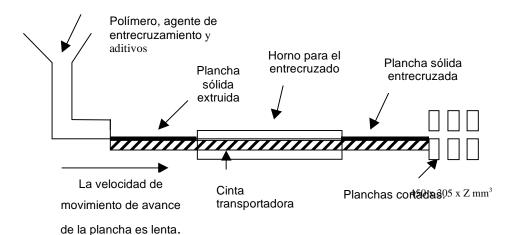
# 3.4.1 Fase 1. Extrusión y Entrecruzado.

Un esquema del procedimiento seguido en esta primera fase se observa en la figura 3.11.

a) Extrusión: Las materias de partida son el polímero base, un agente de entrecruzado 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 135° C para LDPE). Esta es la razón que hace que las espumas basadas en HDPE no puedan ser entrecruzadas químicamente y que para estos materiales el entrecruzado se lleve a cabo mediante irradiación con rayos gamma o electrones.



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: En esta proceso las muestras LD 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 3.12). La plancha avanza lentamente durante 1 hora a unos 200 °C 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 mm³ 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%.

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 3.9.

# 3.4.2. 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 3.13a).

El programa típico de temperaturas y presiones aplicadas se ha representado en la figura 3.13b. Las escalas en presión, temperatura y tiempo dependen de la densidad, composición química, tamaño medio de poro y demás características deseadas.

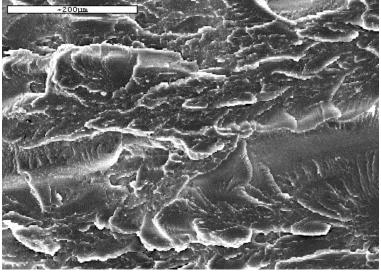


Figura 3.12. Micrografía de las planchas extruidas y entrecruzadas

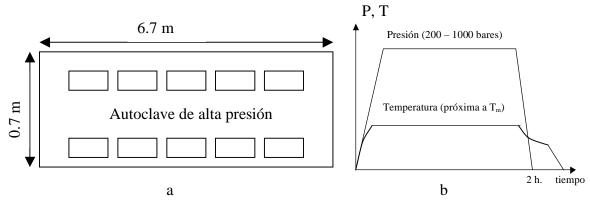


Figura 3.13. Segunda fase del proceso de espumado a) autoclave de alta presión. b) programa de temperatura y presiones.

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 3.14 se muestran tres micrografías de las planchas semisólidas obtenida en esta fase del proceso, a partir de las cuales se obtienen las espumas de polietileno de baja densidad LD(15 kg/m³), LD(33 kg/m³), y LD(60 kg/m³). 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.

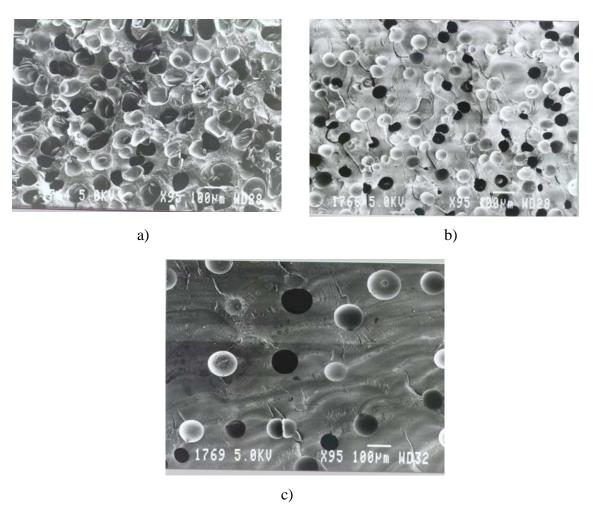


Figura 3.14. Micrografías de planchas semi-sólida. a) LD15, b) LD33, c) LD60.

# 3.4.3. 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 3.15a 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 3.15b.

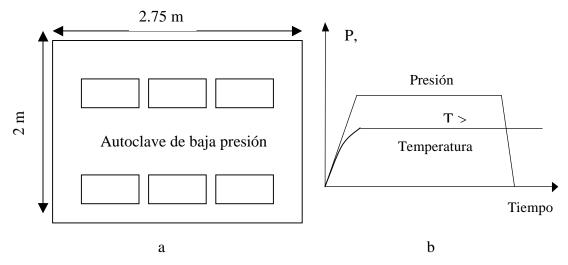


Figura 3.15. Tercera fase del proceso de espumado. a) autoclave de baja presión. b) programa de temperatura y presiones.

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.

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 de polietileno de baja densidad LD15 y LD70, se incluyen en la figura 3.16. 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 3.16. Micrografías de las espumas: a) LD15 b) LD70.

# 3.4.4 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

#### 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 3.17.

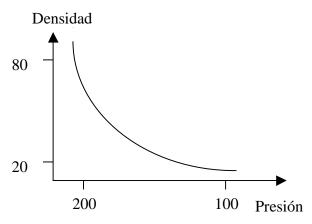


Figura 3.17. Control de la densidad a través de la presión.

#### 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.

#### Control del color

Mediante la mezcla de diferentes aditivos (generalmente orgánicos) ZoteFoams es capaz de producir espumas de aproximadamente 28 colores diferentes. 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.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Rodríguez-Pérez, M.A., "Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de Poliolefinas", Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Marzo 1998.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Almanza-Montero, O., " Caracterización y Modelización de las Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de Polietileno", Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Noviembre 2001.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Klempner, D. and Frisch, K.C, "Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology", Carl Hanser Verlag, Munich, 1991.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Klempner, D. and Frisch, K.C, "Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology", Carl Hanser Verlag, Munich, 1991.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Martínez Díez, J.A., Conductividad Térmica de Espumas de Poliolefinas Producidas en un proceso de moldeo por Compresión, Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Valladolid, 1999.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Khunniteekol, C., Sims, G. L.A., White, E. F. T., in "Cellular and Microcellular Materials", Kumar, V. and Seeler, K.A. (ed), Proceedings of the Symposium on Cellular and Microcellular Materials, The American Society of Mechanical Engineers, Chicago, 1994.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Puri, R. R.and Collington, K.T., Cellular Polymers, **7**, 57, 1988.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Alveo Technical Documentation, Bahnhofstrasse 7, Luzern, Suiza.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Chodak, Y., *Makromol. Chem.*, **192**, 2791, 1991.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Kemmotsu, T., Okada, M., *Radiat. Ohys. Chem.*, **42**, 97, 1993.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Sujit, K., Chaki, T., Khastqir, D. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **238**, 105, 1996.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Mateev, M. and Karageorgiev, S., Radiat. Phys. Chem., 48, 443, 1996.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> Mateev ,M. and Karageorgiev, S. and Atanasova B., Radiat. Phys. Chem., 48, 437, 1996.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> Bhateja, K. S., *J. Macomol. Sci.-Phys.*, **22**, 159, 1983.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> Bhateja, K. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 861, 1983.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> Bhateia, K. S., *J. Macomol. Sci.-Phys.*, **21**, 523, 1983.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> Alveo Technical Documentation, Bahnhofstrasse 7,57,1988.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> Rodríguez-Pérez, M. A., Alonso, O., Souto, J., Saja de, J.A., *Polymer Testing.*, **16**, 287, 1997.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> Rodríguez-Pérez, M. A., Rodríguez-Llorente, S., Saja de, J.A., *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 959, 1997.

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> Alveo Technical Documentation, Bahnhofstrasse 7, Luzern, Suiza.

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> Bhateja, K. S., *J. Macomol. Sci.-Phys.*, **21**, 523, 1983.

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> Rodríquez-Pérez, M. A., Alonso, O., Souto, J., Saja de, J.A., *Polymer Testing.*, **16**, 287, 1997.

# CAPÍTULO CUARTO TÉCNICAS EXPERIMENTALES

# 4.1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de técnicas específicas que nos permitan evaluar las características de nuestras espumas ha de estar vinculada con los alcances de las medidas que suministra. En este capítulo entraremos en los aspectos que se han tomado en consideración en la caracterización de los materiales objeto de este trabajo y referiremos cada una de las técnicas necesarias utilizadas, fundamentalmente para comprender estas características y posteriores aplicaciones, en el marco de las posibilidades de análisis de cada una de ellas.

En esta línea podemos decir que la simple visualización de la espuma en muchas ocasiones, nos facilita una primera caracterización; sin embargo para determinadas aplicaciones es además importante el conocer su estructura molecular, su diseño microestructural incluso los procesos de fabricación que han intervenido para su obtención. Es por ello que al hablar de la caracterización de un material se debe conjugar su composición química, los detalles de su estructura molecular y las propiedades que se pretenden obtener en condiciones reales de utilización.

De lo anterior se desprende que la valoración de una espuma ha de permitirnos correlacionar diversas características considerando su estructura y organización molecular y su comportamiento (propiedades) ante las solicitaciones externas a que va a estar sujeto. No olvidemos que muchas veces una combinación adecuada de propiedades favorece significativamente la vida útil de un producto<sup>1</sup>.

En relación con la citada organización molecular recordar que las proporciones relativas entre la fase cristalina y la fase amorfa, la eventual estructura esferulítica, el tamaño de las esferulitas, y aun la orientación molecular, juegan un papel muy importante en las propiedades de las espumas.

La caracterización de esta arquitectura molecular y su decisiva incidencia en el comportamiento final, justifica la necesidad de técnicas ad hoc cuya descripción abordamos en este capítulo.

# 4.2. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA.

# 4.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido. (S.E.M.)

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de un sólido tienen lugar varios fenómenos: reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, formación de electrones secundarios, electrones Auger, rayos X, etc. Es la valoración de estas señales, con detectores adecuados en el microscopio, la que nos va a permitir obtener información sobre la naturaleza de la muestra (naturaleza atómica, topografía, distribuciones del potencial superficial, características químicas y cristalográficas, etc.).

No suele ser habitual que un microscopio electrónico esté equipado con los detectores necesarios para utilizar todas estas señales. En nuestro equipo S.E.M. se dispone de los tres detectores más comunes, que son el de electrones secundarios, el de retrodispersados y el de rayos-X.

La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de los retrodispersados una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, y la señal de rayos-X espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica muy difundida debido a que aporta gran cantidad de información sobre las características microestructurales de los materiales, se trata de un instrumento relativamente sencillo en su uso que nos permiten incrementar la imagen de un material con una gran profundidad de campo y la preparación de las muestras es relativamente fácil, sobre todo cuando se trata de muestras conductoras. No es nuestro caso, al tratarse de un material aislante, pero una adecuada preparación mediante un recubrimiento con una fina película de oro o carbón, sirve para eliminar el problema. El recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente y

suficientemente delgado para que no tape o enmascare las características superficiales de las espumas.

Existe una bibliografía amplia y especializada concerniente a diversos aspectos de la Microscopía electrónica de barrido: fundamentos, aplicaciones y preparación de muestras<sup>2</sup>.

# 4.2.2 Determinación de la Estructura Celular, mediante medidas en el Microscopio Electrónico de Barrido

La técnica de la Microscopía Electrónica de Barrido ha sido ampliamente utilizada en nuestras experiencias en la caracterización de la estructura celular de las muestras. Forma y tamaños de los poros, espesor de las paredes, cantidad de materia en las aristas, son valores medibles con esta técnica. Estos pueden condicionar las propiedades y el posible comportamiento anisótropo de las espumas de poliolefinas.

Varios autores <sup>3,4,5</sup> refieren diferentes maneras, a partir de micrografías SEM, para la determinación de estos parámetros. En todos los casos parten de muestras cortadas de manera paralela a unas direcciones principales x, y, z referenciales. En nuestras experiencias, y para tal propósito, la espuma primero es sumergida en nitrógeno líquido y posteriormente, después de 10-15 minutos, se corta con un bisturí. Las muestras han sido tomadas al azar dentro de los bloques de cada una de las espumas, cuidando identificar las dos direcciones principales ( x e y); sus dimensiones son aproximadamente de 2 cm x 1 cm x 1 cm (el espesor de la espuma coincide con la dirección de espumado).

Para la determinación del tamaño medio de celda se utiliza el método del intercepto promedio<sup>6</sup>. Consiste en realizar tres micrografías (35x) al azar en cada una de las muestras y, de acuerdo a la norma, medir sobre diez líneas de referencia equiespaciadas. Para cada muestra se analizaron entre 300 y 400 celdas lo que se considera una población representativa de la estructura celular completa. Se realizó directamente el conteo en cada una de las líneas, verificando el número de celdas que cortaban cada una de las líneas; con estas valoraciones se tiene por un lado la longitud

de la línea y por el otro el número de celdas que cortan dicha línea; a partir de estos datos, se promedian los valores determinantes de la morfología celular, esto es el tamaño de las celdas, el espesor de las paredes y la proporción de material en las aristas.

#### i. Tamaño medio de celda.

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

$$Oli = \frac{X_i}{N_i}$$

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

$$Ol = \frac{\sum_{i=1}^{10} Oli}{10}$$

Para obtener el valor correcto  $\phi$  se considera n por un factor

$$\phi_1 = \frac{\sum_{i=1}^{10} Oli}{10} * A * 1.62$$

donde A es un factor de escala (amplificación de la micrografía) y la constante multiplicativa, un valor que permite pasar del tamaño de celdilla determinado en una superficie a su tamaño real en tres dimensiones<sup>7</sup>.8

El mismo tratamiento se realiza en las tres fotografías y, con los correspondientes valores obtenidos se procede a realizar el promedio aritmético. Por otra parte se estimó la desviación estándar de la población  $(\Delta \phi)$ , para lo cual se contó con una muestra estadística de aproximadamente 1000 medidas.

$$\phi = \frac{\phi_1 + \phi_2 + \phi_3}{3} \qquad \Delta \phi = \left(\frac{\sum_{j=1}^{3} \left(\phi_j - \phi\right)^{p}}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Una de las características de las espumas poliméricas, obtenidas mediante este proceso de fabricación por moldeo con compresión, hace prever que puedan presentar un cierto grado de anisotropía morfológica y esto ha de influir en las propiedades<sup>9</sup>. En nuestras medidas ello ha sido considerado incluyendo un factor geométrico de anisotropía, definido a partir del cociente:

$$AN = \frac{\phi_{D1}}{\phi_{D2}}$$

donde  $\phi_{D1}$  y  $\phi_{D2}$  representan los diámetros medios de las celdas en las direcciones D1 y D2.

El método de análisis anterior ha sido comparado con otras técnicas, como es el caso de los analizadores de imágenes referido por otros autores 10,11,12 y se ha comprobado que, en ambos casos se alcanzan valores equivalentes.

# ii. Espesor medio de las paredes celulares

Es conocido y referenciado por varios investigadores que el espesor de pared  $\xi$ , es un factor que marca diferencias en el comportamiento de las espumas. Se atribuyen a sus dimensiones algunos aspectos de las propiedades que, vinculados a otros factores estructurales, marcan líneas de comportamiento en los materiales espumados  $^{13,14}$ 

La preparación de las muestras para hacer esta medición se llevó a cabo, en una primera fase, sumergiendo las espumas en nitrógeno líquido, para posteriormente fracturarlas. Se realizaron dos entallas en las caras paralelas, una en cada lado de la probeta, para tener un concentrador de

esfuerzos y de esta forma facilitar la rotura frágil según el plano definido por las entallas.

La técnica de preparación de muestras y la medida de parámetros geométricos a partir de micrografías son idénticas a las indicadas en el apartado anterior. Se efectuaron 15 medidas para cada dirección en una muestra dada. Se obtuvo el valor medio del espesor de pared en cada dirección mediante la expresión

$$\xi_1 = \frac{\sum_{i=1}^{15} \xi_i}{15}$$

El tamaño medio de pared de la muestra se alcanzó como valor promedio de las evaluaciones medidas para cada dirección

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

$$\Delta \xi = \left(\frac{\sum_{j=1}^{3} (\xi_{j} - \xi)^{2}}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

## iii. Medición del área efectiva de las aristas.

Algunas de las propiedades de las espumas están vinculadas a la proporción del material que aparece en la unión de las celdas.

Existen diversos procedimientos para cuantificar esta proporción de polímero. En nuestra investigación se decidió aplicar el criterio de Kuhn<sup>15</sup>.

Para este propósito se tomaron 5 vértices al azar. La muestra elegida para esta determinación es la misma que la utilizada para medir el espesor de paredes; como es obvio, la preparación fue idéntica la que se hizo para el análisis del espesor de pared. Con objeto de estimar la diferencia entre las espumas se hizo el estudio de las áreas y para los cálculos se

consideró, el círculo efectivo que se definió como  $\phi_s$ . Para definir un valor promedio de efectuó la operación:

$$\phi_s = \frac{\sum_{i=1}^5 \phi_{si}}{5}$$

Se calculó también la desviación estándar de los 5 valores por cada muestra. A partir de los datos de tamaño de celda y tamaño de pared se puede evaluar la denominada fracción de masa en las aristas  $f_s$ ; este punto se trata con detalle en el apartado 5.3.6.

# 4.2.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica diseñada específicamente para medir las manifestaciones energéticas de un material cuando se le somete a un calentamiento programado en un intervalo de temperaturas. Las señales a valorar son los cambios de entalpía que sufre la mueuestra y se valora, indirectamente midiendo el flujo calórico diferencial requerido para mantener a la misma temperatura una muestra del material problema y una referencia inerte.

La simplicidad de esta técnica y sus posibilidades de estudio convierten a la calorimetría diferencial de barrido en el sector polímeros en muy útil y valiosa, tanto en los procesos de investigación como en medidas tecnológicas.

A partir de las valoraciones que suministra, nos ha sido posible obtener información rápida y precisa sobre aspectos tan importantes de nuestras espumas como caracterización química, cambios de fase, estabilidad térmica, etc., aspectos todos ellos vinculados directamente a su estructura molecular y morfología.

Para una revisión de esta técnica aconsejamos las obras "Methods of experimental Physics", Vol.16 y "Thermal Characterization of Polymeric Materials" 16,17.

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

Se utilizó un programa de temperaturas dividido en tres segmentos.

Segmento 1: Calentamiento entre -40°C y 200°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min La muestras se mantuvieron a 200° C durante 5 minutos, tiempo que se comprobó era suficiente para asegurar el borrado de la historia térmica<sup>18</sup>.

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

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

De cada uno de los programas de calentamiento se obtuvieron propiedades características de la matriz polimérica base de cada espuma. El punto de fusión (T<sub>m</sub>) se tomó en el mínimo de la curva de entalpía frente a temperatura, y la cristalinidad se calculó dividiendo la entalpía de fusión de la muestra entre la entalpia de fusión de una muestra del mismo material 100% cristalina. Los valores utilizados para las entalpías de fusión de muestras 100% cristalinas de polietileno y del copolímero etileno acetato de vinilo fueron de 288 J/g<sup>19</sup>.

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

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

Por otro lado, es bien conocido que uno de los factores instrumentales que afecta a las curvas DSC es la masa de material con la que se realiza el experimento<sup>20</sup>. Debido a esto y para eliminar en lo posible el efecto de este factor instrumental se operó con una masa fija de aproximadamente 2.5 mg.

# 4.2.4. Difracción de Rayos X a Ángulos Altos (WAXD)

Otra técnica complementaria en la caracterización de materiales poliméricos es la difracción de rayos X en la configuración Debye-Scherrer . Es un método tradicional para determinar características cristalográficas y una técnica muy difundida para analizar la configuración estructural de los polímeros semi-cristalinos.

Nuestras experiencias se diseñaron con el doble objetivo de determinar la composición porcentual de la fase cristalina en cada espuma y obtener información relacionada con la posible orientación preferencial de moléculas constituyentes.

Existe una abundante bibliografía sobre los métodos y posibilidades de esta técnica en el campo de los polímeros. Para una revisión citaremos la obra "Introduction to Polymers and Polymer Characterization. Physical Techniques"<sup>21,22</sup>

Simplemente destacar que, en términos generales, las medidas de difracción para determinar la estructura molecular de un material polimérico son más difíciles que aquellas para determinar la estructura de un material inorgánico. Esto se debe a que en los polímeros:

- a) El crecimiento de los cristales no es lo suficientemente perfecto como sucede en los materiales inorgánicos y ello reduce el número e intensidad de los picos de difracción,
- b) El coeficiente de corrección asociado a la temperatura es importante e incide en la correcta valoración de la intensidad de los picos.
- c) Es difícil alcanzar la exacta localización espacial de los átomos o grupos de moléculas, sobre todo en lo referente a los átomos de bajo peso atómico (la mayoría).

Añadir finalmente que un difractograma Debye-Scherrer, aun en compuestos inorgánicos, difícilmente es capaz de precisar la estructura completa molecular de un cristal.

No obstante existe información importante en nuestra investigación que sí puede facilitar esta técnica. Entre ella:

- a) La posición e intensidad de los picos asociados a cada familia de planos en la fase cristalina.
  - b) El cálculo del índice de cristalinidad del polímero.
- c) Información sobre orientación preferencial de las cadenas poliméricas consecuencia del proceso industrial de formación de la espuma.

Todo ello puede alcanzarse en el correspondiente análisis de los difractogramas, localizando los ángulos de Bragg correspondientes a cada distancia interplanar (d<sub>hkl</sub>), así como a través del cociente entre el área (estimada) asociada a los picos cristalinos, y el área total bajo el difractograma lo cual es una medida de cristalinidad. Finalmente a partir de las intensidades relativas vinculadas a cada pico cristalino, un cociente entre intensidades significativas ha sido asociado por diversos autores a orientaciones preferenciales de las cadenas.

Se realizaron experimentos convencionales de difracción de rayos X a ángulos altos en un difractómetro de polvo Philips 1050/71. La radiación utilizada corresponde a la línea  $K_{\alpha}$  del cobre ( $\lambda_1$ =1.54060,  $\lambda_2$ =1.54439). Los experimentos se efectuaron en el modo continuo entre los ángulos de Bragg  $2\theta$  =  $5^{\circ}$  y  $2\theta$  =  $40^{\circ}$ .

Las muestras se cortaron en forma de paralelepípedo de longitud 3.5 cm, y con las otras dimensiones iguales entre sí e iguales al espesor de la plancha. De cada plancha se extrajeron dos muestras una con su arista de 3.5 cm paralela a la dirección X y la otra con su arista de 3.5 cm paralela a la dirección Y.

De los difractogramas obtenidos, se obtuvo la siguiente información.

- Posición e intensidad de los picos asociados a la fase cristalina del material.
- •Información acerca de la orientación preferencial de la estructura cristalina de la matriz polimérica, que a priori podía existir. Recordemos que en el procesado de algunos de los materiales se incluye un proceso de extrusión que modifica las propiedades en función de la geometría de las muestras.

La orientación de la fase cristalina se estudió a través de los cocientes de intensidades entre picos característicos de cada tipo de polímero<sup>23,24,25,26</sup>. Así por ejemplo para el caso del polietileno se estudió el cociente I(110)/I(200) cuando el difractograma se obtenía desde diferentes direcciones.

En la figura 4.2 se ha ilustrado la configuración geométrica de las muestras utilizadas en nuestras experiencias, así como de la forma de incidencia del haz de rayos X.

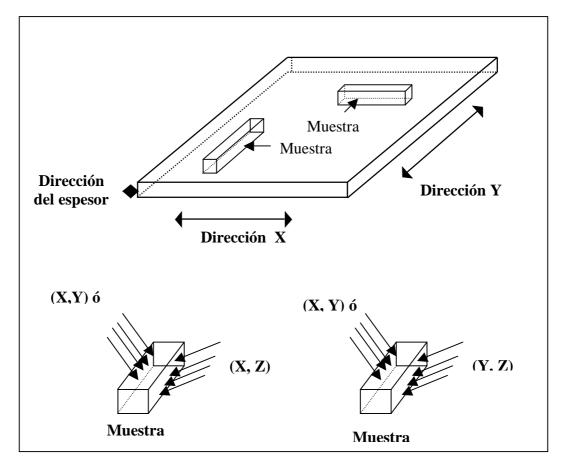


Figura 4.2. Esquema de muestras para WAXD

# 4.2.5. Espectroscopia Vibracional

En la caracterización de los materiales poliméricos un recurso importante es la espectroscopia vibracional. Básicamente son tres las técnicas incluidas en esta denominación "vibracional", las denominadas espectroscópias IR, Raman y Brillouin.

La espectroscopia vibracional se centra en la detección de las eventuales transiciones entre los niveles de energía de las moléculas como resultado de las vibraciones entre las uniones interatómicas (vibraciones internas) e intermoleculares (vibraciones externas). Las frecuencias de vibración se manifiestan en manera característica dependiendo de los grupos funcionales en las moléculas y de las débiles uniones intermoleculares entre las cadenas o grupos de los polímeros.

De entre las tres técnicas vibracionales citadas han sido las técnicas infrarrojas (FTIR) las utilizadas en nuestra investigación.

Los espectros se obtuvieron en un equipo de infrarrojo por transformada de Fourier de la marca Perkin Elmer con un rango de operación de 7800 a 350 cm<sup>-1</sup>; para nuestro trabajo se utilizó el rango de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>.

Esta técnica, ha sido utilizada fundamentalmente en la comprobación de la composición química de las muestras que nos suministró Microcel.

# 4.3. CARACTERIZACIÓN MACROSCÓPICA.

En la filosofía de nuestra investigación son de especial interés las respuestas macroscópicas (propiedades) de las espumas poliméricas. Dos motivos justifican este hecho. El primero, está centrado en el espíritu general de la Física de los Materiales: intentar correlacionar dos maneras de estudiar los materiales, a través de medidas a nivel atómico-molecular y mediante caracterizaciones macroscópicas. El segundo está vinculado al carácter tecnológico de este proyecto.

## 4.3.1 Densidad

La medida de la densidad es un medio de apoyo muy sencillo y útil y proporciona unas evaluaciones importantes cuando se trata de determinar las propiedades en las espumas de poliolefinas con celdas cerradas.

Existen diversos procedimientos para realizar esta medida. En nuestro caso hemos recurrido a un método de doble pesada, en aire y sumergiendo la muestra en una fase líquida (agua), y aplicando el principio de Arquímedes. Es un procedimiento habitual y se realiza mediante a un accesorio estandarizado por la casa Mettler.

Para hacer las cuantificaciones pertinentes se utilizaron las siguientes expresiones, muy fáciles de demostrar:

$$\rho \approx \frac{P_{\text{aire}}}{P_{\text{aire}} - P_{\text{liquido}}} \rho_0$$

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

donde  $P_{aire}$  y  $P_{liquido}$  son los pesos de las muestras en el aire y sumergida en agua destilada;  $\rho_o$  es la densidad del agua a la temperatura a la que se realiza la medida<sup>27</sup>.

Para las medidas de densidad se utilizarón 5 muestra de cada una de las planchas, de forma cilíndrica ( $\phi$  = 15 mm y espesor el de la plancha de espuma) . De la evaluación de su densidad según las anteriores ecuaciones se tomaron valores medios y desviaciones, en la manera habitual.

El término numérico en la ecuación (1.2 kg/m³) es un factor de corrección que contempla el empuje ocasionado por el aire sobre el volumen de la muestra a la temperatura de determinación de la densidad.

# 4.3.2 Propiedades Térmicas

#### 4.3.2.1. Conductividad Térmica

Las espumas poliméricas por sus características morfológicas y su contenido en aire (u otro gas) constituyen un material compuesto que en principio debe ser un buen aislante térmico.

Es por ello que el medir la cantidad de calor que en condiciones adecuadas fluye a través de una área determinada de la espuma, se convierte en un elemento fundamental del cual se pueden derivar diversos usos y aplicaciones en el sector industrial de los aislantes térmicos<sup>28</sup>.

En esta filosofía nos proponemos profundizar en esta propiedad, en primer lugar calculando la conductividad térmica de muestras en el rango de temperatura de su utilización previsible, que estimamos entre 20 y 50°C. Posteriormente, hemos efectuado un desarrollo básico en relación con la validación de un modelo que describe esta propiedades mediante el conocimiento de diversos parámetros composicionales y morfológicos de las espumas.

El fundamento del equipo de medida utilizado en nuestras experiencias se basa en la ecuación de Fourier y en esencia mide el flujo de calor, bajo condiciones de equilibrio estacionario, que se tienen cuando se somete una muestra a la transmisión de calor que se produce entre una placa caliente y una placa fría (ver la figura 4.3). Esta medida la efectúa un transductor de alta sensibilidad ubicado en la placa fría (sensibilidad  $40 \, \mu V/^{0}C$ )<sup>29</sup>

El equipo con el que se realizan estas cuantificaciones es de la marca Holometrix (modelo Rapid k Heat Flow Meter) .

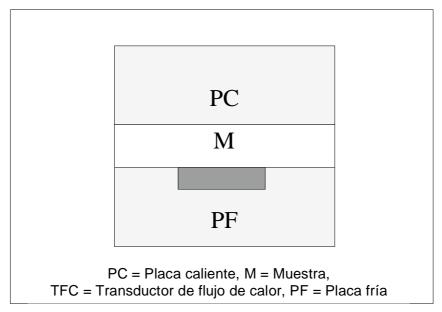


Figura 4.3. Representación esquemática de los componentes de un conductivímetro térmico .

Las dimensiones del transductor son de 10 x 10 cm², pero para efectos de la cuantificación de la conductividad térmica de la espuma se aconseja que el área de la muestra sea de 30 X 30 cm², lo que garantiza que existe una homogeneidad importante en la zona de medición. El espesor de las muestras en nuestras determinaciones es de 10 mm.

El método de medida no es absoluto por lo que es necesario en toda medida que, previamente, se realice una calibración del equipo; el fabricante suministra estándares para tal propósito, de tal forma que en nuestro caso el equipo es calibrado con cierta periodicidad, verificando y corrigiendo si existe alguna desviación.

El cálculo de la conductividad térmica de la muestra ( $\lambda$ ), decíamos, se realizaron utilizando la ecuación de Fourier.

$$Q = \lambda A \frac{\Delta T}{z}$$

en la cual Q es el flujo de calor a través de la muestra que mide el transductor,  $\Delta T$  la diferencia de temperaturas entre placas caliente y fría, z el espesor de la muestra y A el área de transductor.

Para la calibración del equipo decíamos que se requiere la utilización de la muestra patrón; el cálculo de la conductividad se efectúa introduciendo un factor de corrección que se obtiene a partir de la ecuación fundamental aplicada a la muestra estándar:

$$Q' = \lambda_p A_p \frac{\Delta T}{z_p}$$

Ello permite alcanzar un área de medida "efectiva", que corrige la ecuación inicial, de forma que

$$\lambda_{\rm m} = z_{\rm m} \left( \frac{\lambda_{\rm p}}{z_{\rm p}} \right) \left( \frac{\Delta T}{Q} \right)_{\rm p} \left( \frac{Q}{\Delta T} \right)_{\rm m}$$

La calibración, evidentemente ha de relacionarse en el entorno de las medidas a realizar (24 – 50 °C) y en las condiciones experimentales especificadas por el fabricante. Para atender las condiciones que se requieren en esta prueba y estar dentro de parámetros internacionales se tomaron en consideración las correspondientes normas<sup>30</sup>. En este sentido cada una de las planchas fue ensayada por triplicado, y en cada bloque de material espumado se efecturaon un total de veinticuatro determinaciones.

Las medidas se realizaron estableciendo entre las dos placas una diferencia de temperatura de 30°C. En estas condiciones el valor obtenido para la conductividad, supuesto un comportamiento lineal, sería el correspondiente a la temperatura intermedia.

Como ya se ha comentado, estos experimentos se deben realizar en régimen estacionario y nuestro criterio fue que esto se logra cuando el equipo establece valores sucesivos, diferenciables en menos de un 1%. Se contrastó que ello implica para las diferentes temperaturas, tiempos de espera de 15 minutos aproximadamente.

# 4.3.2.2 Expansión Térmica (TMA).

Otra técnica de interés en el estudio de las espumas poliméricas es el análisis termomecánico, a partir del cual se evalúan las variaciones relativas de longitud que sufre la espuma al ser sometida a un ciclo térmico en un lapso de tiempo dado.

Los cambios dimensionales progresivos son asociados a las variaciones en las distancias interatómicas que aparecen al variar temperatura y, a partir de estas variaciones, se determinan los coeficientes de dilatación. Pero además, puede suceder en algunos materiales, que en temperaturas significativas se produzcan modificaciones estructurales importantes (transiciones), las cuales también son detectables en este tipo de medidas dilatométricas.

Las pruebas realizadas para determinar el coeficiente lineal de expansión térmica se efectuaron en un equipo de la empresa Perkin Elmer (TMA7).

El sistema consiste en una cámara termostatada en la que se coloca la muestra. Un sistema de calentamiento-enfriamiento basado en la existencia de un punto fijo (nitrógeno líquido) y una resistencia eléctrica alimentada por una intensidad variable, permite controlar y programar ciclos de temperatura en el rango –100° a 200 °C. Un sensor dimensional facilita una señal eléctrica que, debidamente amplificada y tratada, es registrada en un ordenador.

Las muestras con forma cilíndrica fueron preparadas mediante un sacabocados de laboratorio con un diámetro de 14 mm; la altura del cilindro depende del espesor de cada una de las planchas. Para realizar los ensayos, los cilindros se colocaron en un sistema de platos paralelos y a partir de ahí se pasó a realizar los ciclos térmicos programados.

Los experimentos que se llevaron a cabo se desarrollaron en el rango de temperaturas de –40° C a 130° C, con una velocidad de calentamiento de 5° C/min. A partir de la evaluación de estos experimentos y aplicando la ecuación que define el coeficiente de dilatación lineal<sup>31</sup>.

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dT}$$

se calcularon los valores de la función  $\alpha$  (T).

Las medidas se efectuaron en un número de tres por cada una de las planchas y, posteriormente, a la información se le dio un tratamiento estadístico.

# 4.4. PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas de las espumas son base de la mayor parte de sus aplicaciones reales y potenciales. Debido al amplio espectro de aplicaciones de estos materiales se hace necesario someter las espumas a diversos tipos de ensayos y caracterizar sus propiedades para situaciones significativas, como por ejemplo ensayos de esfuerzo deformación en compresión a bajas velocidades de deformación, medición de la recuperación de los materiales espumados sujetos a compresión y ensayos de impacto.

Ahora bien su medida pasa, en primer lugar por la optimización de las condiciones de experimentación. Durante el estudio de las propiedades mecánicas de las espumas de materiales poliméricos es conocido que existen factores experimentales que influyen directamente en el comportamiento del material. Así por ejemplo, el área mínima de la superficie de la probeta en ensayos de compresión, para evitar el pandeo de la probeta; viene condicionada por la expresión siguiente:

$$A_{\min} = (1.33z)^2$$

donde z es el espesor de la muestra.

Otros factores clave a referir son la velocidad de deformación, la temperatura de la muestra, el número de ciclos de carga, etc. que insistimos han de ser especificadas en la descripción de cada tipo de medidas.

Establecidas estas condiciones de operación, es cuando se puede continuar con el proceso de investigación de las espumas. En nuestro caso las propiedades mecánicas se ven influenciadas principalmente por parámetros como su densidad, el tamaño medio de las celdas, el espesor de las paredes celulares, la morfología de la matriz polimérica y la densidad<sup>32</sup>.

Nuestros objetivos en estos ensayos consisten en correlacionar la estructura y las propiedades físicas y composición química con las propiedades mecánicas, no perdiendo de vista que lo que queremos finalmente es llegar a que nuestro análisis desemboque en aplicaciones reales<sup>33</sup>.

# 4.4.1 Ensayos de Compresión

Para realizar las experiencias de compresión a bajas velocidades, se utilizó una máquina Instron (modelo 5500R6025) con una velocidad de deformación de  $d\epsilon/dt=10^{-1}\,\text{s}^{-1}$ . Los ensayos se realizaron a la temperatura ambiente (23°C) con una humedad relativa del 50%. Las muestras previamente se acondicionaron en las condiciones citadas durante 48 h. Antes de la realización de los ensayos, la deformación máxima alcanzada en los experimentos fue del 75%.  $^{34}$ 

Después de aplicar la primera carga, se midió la curva esfuerzo deformación a una velocidad –( dɛ/dt ) lo que nos ayudó para obtener información relacionada con la recuperación de las muestras.

El programa de carga y recuperación se fijó en cinco ciclos consecutivos para cada una de las muestras y se obtuvieron los gráficos de esfuerzo deformación correspondientes, un ejemplo se muestra en la figura 4.3.

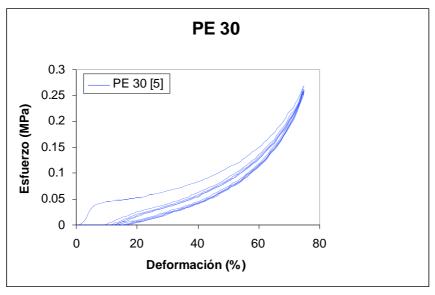


Figura 4.3. Curvas esfuerzo deformación para cinco ciclos compresión – recuperación. (Velocidad de deformación 10<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>).

Los ensayos se repitieron tres veces sobre tres muestras cilíndricas con un diámetro de 10 cm y el espesor correspondiente a cada una de las planchas. El valor medio de los tres ensayos realizados se utilizó como valor característico.

De las curvas esfuerzo-deformación se puede obtener la siguiente información:

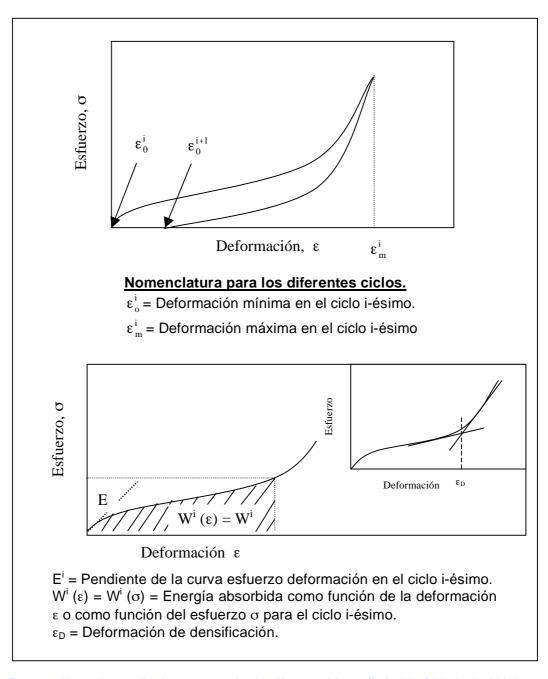


Figura 4.4. Nomenclatura utilizada para caracterizar los diferentes ciclos y cálculo del módulo de elasticidad y de la energía absorbida.

- I Pendiente de la parte inicial de la curva esfuerzodeformación para el ciclo i-ésimo E<sup>i</sup> (figura 4.4). Para el primer ciclo este parámetro, E<sup>1</sup>, coincide con el módulo de elasticidad del material.
- II Energía absorbida por unidad de volumen como función de la deformación ( $\epsilon$  (%)) o como función del esfuerzo ( $\sigma$  (Pa)), para el ciclo i-ésimo W  $^{i}(\epsilon)$ ,W  $^{i}(\sigma)$  (figura 4.4)

$$W^{i}(\varepsilon) = \frac{1}{100} \int_{\varepsilon_{0}^{i}}^{\varepsilon} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$W^{i}(\sigma) = \frac{1}{100} \int_{0}^{\sigma} \sigma \frac{d\varepsilon}{d\sigma} d\sigma$$

donde  $\varepsilon_0^i$  es la deformación mínima en el ciclo i-ésimo.

III : Deformación residual para el ciclo i-ésimo (nr<sup>i</sup>) (figura.4.4).

$$nr^{i} = \frac{\varepsilon_{0}^{i}}{\varepsilon_{m}^{(i-1)}} 100$$

 $\epsilon_{m}^{i}$  -1= deformación máxima en el ciclo i-1. Para el primer ciclo se tomó el valor nr1=0.

# IV. Esfuerzo de colapso para el ciclo i-ésimo. σ<sub>c</sub><sup>i</sup>

La forma de obtener el esfuerzo de colapso se explicará en el capítulo dedicado a las propiedades mecánicas de estos materiales (apartado 7.1.1.2), ya que para definirlo se necesitan ciertos conceptos acerca del comportamiento de los mismos que aún no han sido expuestos.

# V . Deformación de densificación para el ciclo i-ésimo. $\epsilon_D^{\ \ i}$

El significado y manera de evaluar esta magnitud también se explicará en el apartado correspondiente al apartado 7.1.1.4.

## 4.4.2. Ensayos de Impacto.

#### 4.4.2.1 Introducción

La caracterización de materiales mediante ensayos de impacto es, en nuestra opinión, una de las técnicas más complejas y fascinantes para el estudio de los mismos, tanto desde el punto de vista teórico como desde el experimental.

Desde el punto de vista teórico, y de forma general, esta técnica nos permite caracterizar la respuesta dinámica del material sometido a cargas súbitas, la propagación de ondas elásticas (bien sean compresivas, características del impacto plano, de torsión, flexión tracción o mezclas de ellas), ondas plásticas y ondas de choque. También nos permite estudiar y cuantificar, si es el caso, el comportamiento viscoelástico del material, y el cálculo de parámetros característicos del mismo, como son el módulo de elasticidad dinámico, el tiempo de impacto o la máxima deformación.

Desde el punto de vista experimental, el tipo de material a ensayar, el rango de velocidades de solicitación y las energías de incidencia requeridas nos dictarán el diseño del experimento y su posterior implementación práctica.

Antes de avanzar en nuestra descripción nos ha parecido oportuno resumir unas definiciones que nos permitan distinguir entre los ensayos de impacto plano y los de indentación.

Se conoce como ensayos de impacto plano a aquellos en los que la muestra bajo ensayo está sometida a una compresión pura, de manera que la deformación se produce en una única dirección. Experimentalmente, conseguiremos que la compresión sea pura durante el impacto haciendo que la superficie de la muestra sea menor que la del conjunto impactador, que además ha de ser plano.

Se da el nombre de indentación a toda modificación mecánica que conduzca a geometrías irregulares en direcciones de deformación normales a la superficie de un material<sup>35</sup>.

Se consideran como indentaciones externas las perforaciones, muescas, estrías, anillos, salientes, ángulos, etc., de toda clase, así como a las pequeñas vulneraciones de la superficie, tales como rasguños, surcos, corrosiones por oxidación, etc.. Toda perturbación de una superficie hace que aparezcan cambios en la distribución de equilibrio, resultando así tensiones que pueden afectar al comportamiento mecánico del material.. Por otra parte, se conocen como indentaciones internas a los defectos, microgrietas, poros, grietas, inclusiones, etc. , en definitiva, aquello que perturbe la regularidad interna del material a estudiar<sup>36</sup>.

Los ensayos que se realizaron con los materiales investigados en este trabajo se centran en caracterizar la respuesta de los mismos en ensayos de resistencia a la indentación forzada externa.

Experimentalmente en los ensayos de resistencia a la indentación, el conjunto impactador presenta una superficie de contacto que deberá ser pequeña en comparación con la sección de impacto de la muestra. En estas condiciones el sólido puede ser considerado como semiinfinito<sup>37, 38,39</sup>

### 4.4.2.2. Esquema de funcionamiento de la torre de impacto.

Los ensayos de impacto recogidos en esta memoria se realizaron en un torre diseñada por miembros del grupo de Espumas Poliméricas del Departamento de Fisica de la Materia Condensada de la Universidad de Valladolid (figura 4.5). En este aparatado hemos querido recoger algunos de los aspectos fundamentales que describen el funcionamiento de este equipo, cuyo conocimiento resulta imprescindible en la valoración y comprensión de los resultados obtenidos.

Uno de los principales problemas que se plantean en los ensayos de impacto es el de los transductores y sus criterios de selección<sup>40</sup>.

Las dos principales peguntas a responder durante el proceso previo a la selección son<sup>41</sup>:

1ª.-¿Cuáles son las magnitudes que nos interesa evaluar?

2ª.-¿Cuáles de ellas se pueden medir?

Una vez respondidas, se debe hacer la elección del sensor (elemento sensible primario), y captada la señal física, transformarla en una señal eléctrica<sup>42</sup>.

Aunque resulta obvio, señalaremos que el conocimiento previo del fenómeno físico a medir, es con frecuencia, imprescindible para poder efectuar su medición con garantía.

Característica importante que se buscaba en el diseño de estos ensayos era que la respuesta de uno de los transductores fuese la deformación instantánea del material, y por otra parte la carga transmitida a través del mismo durante el impacto.

Con la señal proveniente del primer sensor obtendríamos la deformación instantánea. En nuestro equipo es posible, para un determinado impacto, ver en detalle cómo se produce ésta en la zona de carga, frente a la misma señal en la zona de descarga. La señal del segundo transductor, que evidencia la fuerza transmitida a través del material en función del tiempo, nos suministra datos relacionados directamente con la capacidad de absorción de energía del material bajo estudio.

Una de las novedades con respecto a otras máquinas de impacto es la utilización como transductor de posición de un sensor láser (figura 4.5) con las siguientes características:

■ Potencia: 30 mW

Longitud de onda: 780 nm

■ Distancia de medida A: 90mm

■ Rango de medida B: 45mm

■ Precisión: 0.23 mm

■ Frecuencia de medida: 100 kHz.

Rango de temperatura : 0-50°C

El principio de medida es simple y evita el contacto sensor-muestra, característica ésta muy interesante en el caso que nos ocupa. Un díodo láser emite un pequeño haz de luz que crea un punto iluminado en la

superficie del objeto a medir (en nuestro caso el crucero del impactador). Una lente recoge una pequeña proporción de la luz dispersada por la superficie y la enfoca hacia un detector sensible a la luz, de comportamiento lineal en el rango requerido, consistente en un conjunto de celdas, normalmente 256, a partir de las cuales es posible indicar el punto de incidencia de la luz. Cualquier cambio en la distancia de la superficie que se va a medir, causa una variación del punto enfocado en el detector y permite determinar la altura de dicha superficie.

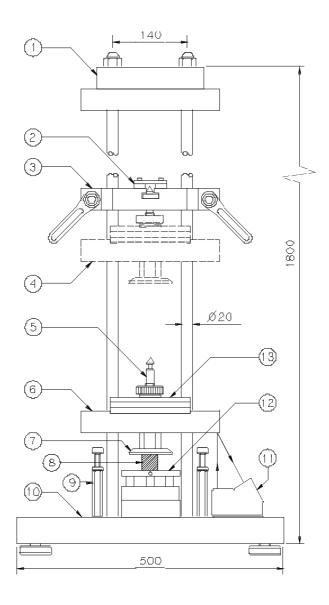


Figura 4.5. Esquema de la Torre de Impacto utilizada en este trabajo.

El segundo transductor es el sensor de carga transmitida, para el que se utilizó una célula de carga en compresión, modelo CP/10000, con 3000 divisiones O.I.M.L., R60 clase C, con un soporte elástico de acero aleado, sellado hermético, tratamiento químico anticorrosión con Níquel, estanqueidad IP 68 (DIN 40050), con las siguientes características técnicas:

- Carga nominal 10000 Kg
- Número máximo de divisiones 3000
- Sensibilidad nominal 2mV
- Deriva térmica (-10°C,50°C) menor en módulo que 0.02%/°C
- Módulo del error máximo combinado menor que 0.02 N.L
- Resistencia de entrada : 766 ± 5 Ω.
- Resistencia de salida: 700 ± 5 Ω.
- Rango de alimentación : 5-12V .
- Temperatura de trabajo: desde –10°C hasta 50 °C
- Carga máxima 120% (N.L.)
- Carga de rotura > 150% N.L.

El principio de medida que opera en la célula de carga es muy sencillo. Una galga extensiométrica, hecha de un material resistivo, habitualmente una laminilla metálica de unas micras de espesor, grabada con forma de rejilla, actuará como elemento sensible primario. La dimensión mayor de la lámina, que coincide con los tramos largos del conductor que forma la rejilla, se alinea con la dirección de la fuerza que se pretende medir, de forma que bajo deformación, la resistencia eléctrica de la lámina cambia<sup>43</sup>. Es importante que la forma de la base asegure que la tensión en la zona del sensor refleje correctamente la fuerza que ha de medirse.

La resistencia del conductor que forma la rejilla se calcula como:

$$R = \frac{\rho L}{A}$$

donde p es la resistividad, L la longitud y A la sección transversal del conductor. Es evidente que esta resistencia va a depender de la temperatura, por lo que se deberá compensar esta variación.

Si llamamos "factor de deformación" K, al cociente entre la variación unitaria de resistencia y la variación unitaria de longitud de un conductor, tenemos que:

$$K = \frac{dR/R}{dL/L} = 1 + 2\nu + \frac{d\rho/\rho}{dL/L}$$

siendo  $\nu$  el coeficiente de Poisson del material y el último término está relacionado con el efecto piezorresistivo.

En la práctica, el cambio de resistencia es muy pequeño, y la manera de medir es integrar la galga con otras tres resistencias conocidas en forma de puente de Wheastone, de forma que podamos convertir el cambio de resistencia en una variación de voltaje que posteriormente ha de ser amplificado (Figura 4.6).

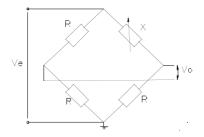


Figura 4.6. Esquema para la medida de las resistencias en una celula de carga convencional

$$V_0 = \frac{V_e}{2} \left( \frac{X - R}{X + R} \right)$$

Si el puente está equilibrado tenemos que: X = R

Cuando la galga está sometida a deformación tendremos que:

$$X = R + dR$$

y por lo tanto la tensión de salida será:

$$V_0 = \frac{V_e}{2} \left( \frac{dR}{2R + dR} \right)$$

Es decir a un cambio de resistencia le corresponde un cambio no lineal de tensión de salida.

$$V_0 = \frac{V_e}{2R} \left( \frac{dR}{2 + \frac{dR}{R}} \right) \approx \frac{V_e dR}{4R}$$

y recordando que:

$$K = \frac{dR/R}{dL/L}$$

podemos escribir que:

$$V_0 = \frac{K}{4} V_e \frac{dL}{L}$$

resultando finalmente que la tensión de salida es proporcional a la deformación unitaria del conductor.

Este es el principio de medida, aunque en la práctica se suelen emplear cuatro galgas, opuestas dos a dos, de forma que dos de ellas estén en la dirección de la deformación y otras dos en dirección

perpendicular a ésta. Esta disposición aumenta la sensibilidad y minimiza las perturbaciones asociadas a la temperatura.

La calibración estática de la célula de carga y su respuesta fueron las esperadas. Uno de los problemas que surgió con la célula de carga fue su calibración dinámica y su respuesta ante cargas súbitas, aspecto que se resolvió satisfactoriamente comparando con otras células de carga y haciendo los ajustes convenientes.

Volviendo a la figura 4.4. decir que el conjunto impactador (4), cuya posición instantánea es seguida mediante un sensor láser (11), cae a través de dos guías cilíndricas de acero, atornilladas a la bancada 10) hasta impactar con la muestra, (8) que reposa sobre el soporte de acero de una célula de carga de compresión (12).

En nuestro sistema tenemos la posibilidad de adquirir datos entre 1 y 100 kHz, de forma que el máximo número de muestras que podemos tomar es de 100 000 por segundo. Esta posibilidad de configurar la adquisición en frecuencia y número de muestras nos parece destacable, ya que materiales distintos presentan unos tiempos de impacto característicos, para una energía incidente dada. Para un material muy rígido, el tiempo de impacto es muy pequeño y si no configuramos adecuadamente la adquisición de datos, corremos el riesgo de no tener suficiente información sobre el mismo. Para materiales flexibles, como es el caso de las espumas poliméricas, el tiempo de impacto, que depende de la energía incidente, es relativamente largo.

## 4.4.2.3. Ensayos de impacto en compresión plana.

Este grupo de ensayos tiene por objeto la determinación de la capacidad de absorción de energía a impacto en función del esfuerzo estático. Esta capacidad de absorción de energía se medirá a través de la máxima deceleración a la que se ve sometido el conjunto impactador durante el choque.

Los ensayos se realizaron sobre un conjunto de espumas diferentes al referido en el capítulo tercero, la razón fue que para este tipo de ensayos es conveniente caracterizar materiales con espesores mayores de 10 mm.

Desde Microcel S.A se recibieron ocho tipos de espumas poliméricas en forma de planchas, de las cuales seis son de polietileno ( COPEX, PE20 N, PE15, PE20, PE30, PE40) y dos son copolímeros de etileno y acetato de vinilo (CO20 y CO30).

Aparte de los materiales mencionados en el capítulo 3 (PE15, PE20, PE30, PE40, CO20 y CO30), en este análisis se incluyeron dos espumas adicionales. La espuma COPEX, fabricada por OK. Company S.A (Barcelona) está basada en polietileno no reticulado y la espuma PE20N fabricada por Microcel S.A., con un grado de expansión 20 y color negro fue fabricada conforme al proceso descrito en el capítulo tercero. La tabla 4.1. recoge las principales características de los materiales analizados.

	Reticulado	Anchura(m)	Espesor(m)	Longitud(m)
PE15	Si	0.200	0.031	0.280
PE20	Sí	0.200	0.320	0.280
PE20 N	Sí	1.000	0.050	1.10
PE30	Sí	0.200	0.030	0.280
PE40	Sí	0.200	0.032	0.280
Copex	No	1.000	0.050	1.05
CO20	Sí	0.200	0.030	0.280
CO30	Sí	0.200	0.031	0.280

Tabla 4.1. Características de las espumas bajo estudio en los ensayos de impacto.

Se tomaron las dimensiones y geometría de las muestras de forma que pudiésemos cubrir el mayor espectro posible de esfuerzos estáticos, siempre cumpliendo con la condición de que el ensayo fuese a compresión pura. Para que se cumpla la condición de compresión pura, la superficie del conjunto imactador debe ser mayor que la de la muestra.

En total se utilizaron ciento cincuenta muestras de las cuales 21 eran espumas de tipo PE20N y otras veintiuna muestras eran de espuma tipo COPEX, del resto se utilizaron 18 muestras por cada tipo de espuma.

Tres de las muestras, para cada tipo de espuma, eran cilíndricas con un diámetro de ochenta milímetros; el resto eran paralelepipédicas, con un espesor constante y sección cuadrada de dimensión variable, en función de los esfuerzos estáticos que se querían obtener.

En la tabla 4.2, se presentan en la primera columna la geometría de las muestras, ( C: cilíndricas, P : con forma de paralelepípedo); en la segunda columna: L, lado de la sección cuadrada para las muestras de tipo P; en la tercera columna,  $\phi(mm)$ , diámetro en milímetros para las muestras de tipo C; en la cuarta columna la masa en kilogramos del conjunto impactador utilizado en los ensayos con las muestras correspondientes, y por último, en la quinta columna, los esfuerzos estáticos conseguidos, con la masa y geometría utilizadas, en kilopascales.

GEOMETRÍA	L (mm)	$\phi(mm)$	MASA (kg)	ESFUERZO (KPa)
С		80	1.2946	2.526
Р	56.5		1.2946	3.978
Р	46		1.2946	5.996
Р	40		1.2946	7.937
Р	34		1.2946	10.986
Р	30		1.2946	14.110

Tabla 4.2. Geometría de las muestras utilizadas en los ensayos de compresión.

Los ensayos se realizaron con el dispositivo de ensayo descrito en 4.3.2.2 utilizando un conjunto impactador que consta de: un crucero, de 395.1 g de peso, guiado por dos barras de acero, amordazadas en su parte superior para evitar torsiones; un eje o pasador, de 162.6 g de peso, el cabezal de impacto, que en todo este grupo de ensayos fue el mismo, plano, circular, de 80 mm de diámetro y 706.8 g de peso, y una tuerca de 30.1 g de peso que une sólidamente el conjunto. También se utilizó un disco de acero, diseñado como sobrepeso, de 1394.7 g de peso, para conseguir esfuerzos estáticos más altos.

Se cortaron las muestras de las planchas de espuma correspondientes, con las dimensiones y la geometría especificadas, y se etiquetaron adecuadamente; en total 150 muestras, como ya se señaló.

Con cada muestra se efectuaron un total de tres ensayos, correspondientes al primer, segundo, y tercer impacto respectivamente, separados por un intervalo de 120 segundos, lo que implicó realizar 450 ensayos.

Los ensayos se realizaron para una altura teórica de caída de 45 cm. Para determinar la velocidad real de caída previamente, al comienzo, se realizaron una serie de diez ensayos por cada tipo de material, de forma que la velocidad con la que el impactador alcanzase la muestra fuese la correspondiente a la teórica calculada mediante  $v = \sqrt{2gh}$ .

En nuestro caso, para una altura teórica de caída de 0.45 m

$$v = \sqrt{2*9.81*0.45} = 2.971 \text{ m/s}$$

Con este valor se corrigió la altura real de caída para que la velocidad con la que el conjunto impactador alcanzaba la muestra fuese la teórica correspondiente a una altura de 0.45 m. Esta corrección es debida al rozamiento del crucero con las guías. A bajos esfuerzos estáticos, esto es, para bajo peso del conjunto impactador, el rozamiento estático es importante con respecto del peso. Por otra parte, el rozamiento dinámico en los primeros momentos de caída del conjunto a lo largo de las guías es también notable.

Se configuró el programa de adquisición "SAM600095" en todo el grupo de ensayos para muestrear a 50 KHz, durante un tiempo total de muestreo de un segundo (un total de 50000 muestras).

Los tiempos característicos de impacto para los materiales bajo estudio están comprendidos entre dos y cinco centésimas de segundo. Estos tiempos dependen fundamentalmente de la altura de la que cae el conjunto impactador, de la estructura de la espuma y del esfuerzo estático al que estemos trabajando.

La sistemática de cada ensayo es la siguiente:

- i- Calibrar el cero de deformación con una pieza patrón de 30mm de espesor.
- ii. Colocar la muestra sobre el soporte de la célula de carga, fijándola mediante dos pequeños pedazos de papel adhesivo .
  - iii.- Calibrar el cero de fuerza con la muestra sobre la célula de carga.
- iv.- Subir el conjunto impactador a la largo de las guías y se afianza en el trinquete.
- v.- Activar los canales de adquisición de datos y se suelta el impactador.
- vi.- Seleccionar gráficamente en el programa de adquisición el rango de datos a estudiar y transferir éstos a un fichero EXCEL. Finalmente se vuelve a calibrar el cero de deformación y se puede realizar el siguiente ensayo.

#### Procesado de los datos

En el fichero de tipo EXCEL generado para cada ensayo, seleccionamos los canales " tiempo " y "deformación" y dichos datos se transfieren a un fichero de tipo SIGMAPLOT que permite el ajuste de los mismos. Se ajusta la deformación en función del tiempo a una función racional del tipo:

$$f(t) = \frac{a + bt + ct^{2} + dt^{3} + et^{4}}{1 + gt + ht^{2} + it^{3} + jt^{4}}$$

Obtenido el ajuste, se deriva analíticamente f(t) con respecto del tiempo, para obtener f'(t), rapidez de variación de la deformación, o velocidad de la deformación. Hecho esto se deriva una segunda vez para obtener f''(t), aceleración de deformación. Finalmente se representa f''(t) como función del tiempo y se selecciona el mínimo en esta curva, como valor de la desaceleración para este ensayo.

Se define el esfuerzo estático  $\sigma_{\scriptscriptstyle \varsigma}$  como

$$\sigma_s = \frac{P}{A}$$

donde:

P es el peso del conjunto impactador (N).

A es el área de la sección transversal de la probeta (la superficie de impacto)(m²)

Y la *deceleración* como el valor mínimo de la curva aceleración del impactador frente al tiempo. Se utiliza como unidad para esta deceleración el factor  $g=9.81 \text{ m/s}^2$ 

### 4.4.2.4. Ensayos de impacto en indentación.

Ya se enunció anteriormente la indentación y recordemos que su principal diferencia con el impacto plano es que la superficie del conjunto impactador es mucho menor que la de la muestra.

En nuestros ensayos el elemento indentador es un cabezal esférico de 6.35 mm de radio. Las muestras bajo análisis fueron las mismas citadas en el apartado previo (tabla 4.1). Todas ellas tienen, en todos los casos, los mismos espesores que para el caso del impacto plano y una anchura y longitud de 40 mm. La masa del conjunto impactador es ahora de 0.6405 kg y la altura de caída es de 9 cm sobre la muestra.

La sistemática de ensayo es muy similar a la del caso del citado impacto plano.

- i- Calibrar el cero de deformación con una pieza patrón de 30mm de espesor.
  - ii.- Colocar la muestra sobre el soporte de la célula de carga.
  - iii.- Calibrar el cero de fuerza con la muestra sobre la célula de carga.
- iv.- Subir el conjunto impactador a la largo de las guías y se afianza en el trinquete.
- v.- Activar los canales de adquisición de datos y se suelta el impactador.

vi- Seleccionar gráficamente en el programa de adquisición el rango de datos a estudiar y se transfieren éstos a un fichero EXCEL. Finalmente, se calibra el cero de deformación y se puede realizar el siguiente ensayo.

### Procesado de los datos

En el fichero de tipo EXCEL generado para cada ensayo, seleccionamos los canales "fuerza" y "deformación". Dichos datos se transfieren a otra hoja de cálculo, en la que se realiza el análisis numérico que deriva del modelo de indentación (se desarrollará en el apéndice I), para obtener el módulo de elasticidad en indentación.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Rodríquez-Pérez, M. A., Saja de, J. A.; Diseño de espumas poliméricas con base poliolefínica, Revista de Plásticos Modernos, **77**, 515, 1999.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Campbell, D. and White, J. R., Polymer Characterisation: Physical Techniques, 2<sup>nd</sup> ed., Chapman and Hall, U.K.,p.242-270, 1991.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Sparks, L. L., Arvidson, J. M., in Proceedings of the SPI-28<sup>th</sup> Technical/Marketing Conference, Society of Plastics Industry, Inc., New York, pp.273, 1984.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Sims, G. L. A., Khunniteekol, C., Cellular Polymers, pp. 13-137, 1994.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> ASTM D3576, Standard Test Method Cell Size of Rigid Cellular Plastics, Annual Book of ASTM Standards, Vol 8.20, 1994.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> ASTM D3576, Annual Book of ASTM Standards, Vol 8.20, 1994.

Young, R. J. and Lovell, P. A., Introduction to Polymers, 2<sup>nd</sup> ed., Chapman & Hall, 1991.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Campbell, D. and White, J. R., "Polymer Characterisation: Physical Techniques", Reprinted., Chapman and Hall, U.K.,p. 341, 1991.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Rodríguez Pérez, M. A., Propiedades Térmicas y mecánicas de espumas de poliolefinas, Tesis doctoral, pp.90-93, 1998.

Hilyard, N.C., and Cunningham, A., (eds), Low Density Cellular Plastics, Chapman and Hall, London, 1994

- <sup>11</sup> BS 4443 Pt. 1, Method 5, 1988.
- <sup>12</sup> Carl Zeiss, TGA 10 Particle Size Analyser, Operating Instuctions.
- Almanza O.: Rodríguez-Pérez, M. A.: De Saia, J. A.: Cellular Polymers, **18**(6), 1999.
- Almanza O.; Rodríguez-Pérez, M. A.; De Saja, J. A.; Journal of Polymers Science: part B: Polymer Physics, 38, 993, 2000.
- <sup>15</sup> Kuhn, J., Ebert, H. P., Arduini-Schuster, M. C., Büttner, D., and Fricke, J., Thermal Transport in Polystyrene and Polyurethane Foam Insulations., Int. J. Heat Mass Transfer, 35, No. 7, pp 1795-1801,1992.
- Marton, L. and Marton, C., (eds), Methods of Experimental Physics, Academic Press, New York, 1980.
- <sup>17</sup> Turi, E. A., (ed), Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press, San Diego, USA, 1997.
- <sup>18</sup> Rodríguez-Pérez, M. A., Alonso, O., Duijsens, A., Saja, de J. A., Termal Expansion of Crosslinked Colsed-Cell Polyethylene Foams J. Polym. Sci. Polym, Phys. 36, 2587-2596, 1998.
- <sup>19</sup> Wunderlich, B., in *Macromolecular Physics*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1973, 1976.
- Runt, J., Harrison, I. R., in ,Methods of Experimental Physics, Fava, R.A. (ed), Academic Press, New York, USA, 1980.
- <sup>21</sup> Young, R. J. and Lovell, P. A., Introduction to Polymers, 2<sup>nd</sup> ed., Chapman & Hall, 1991.
- <sup>22</sup> Campbell, D. and White, J. R., "Polymer Characterisation: Physical Techniques", Reprinted., Chapman and Hall, U.K.,p. 341, 1991.
- <sup>23</sup> Fujiyama, M., and Wakino, T., J. Appl. Polym. Sci., **35**, 29, 1988.
- <sup>24</sup> Chen, Z., Finet, C., Liddell, K., Thompson, D. P., White, J. R., J. Appl. Polym. Sci., **46**, 1429, 1992.
- <sup>25</sup> Fujiyama, M., and Wakino, T., J. Appl. Polym. Sci., **42**, 9, 1991.
- <sup>26</sup> Fujiyama, M., and Wakino, T., J. Appl. Polym. Sci., **43**, 97, 1991.
- <sup>27</sup> Operating instuctions, Density determination kit for AT/AG and PG/PR balances, Mettler, 1995
- <sup>28</sup> Shuetz, M. A., and Glicksman, L. R., A basic study of heat transfer through foam insulation. J. Cellular Plast., **20** (2), 114-121, 1984.
- <sup>29</sup> Operation & Maintenance Manual, Holometrix, Model Rapid-k, Heat flow meter, Thermal Conductivity Instrument, Bedford, MA, USA, 1992.
- <sup>30</sup> ASTM C 518 e ISODSI 8301, Annual Book of ASTM Standards.

- <sup>31</sup> Rodríguez-Pérez, M. A., Alonso, O. Duijsens, A., De Saja, J. A., Thermal Expansion of Crosslinked Closed-Cell Polyethylene Foams, **36**, 2587-2596, 1998.
- Rodríguez-Pérez, M. A., Velasco, J. I., Arencón, D., Almanza, O., De Sala, J. A., Mechanical Characterization of Closed-Cell Polyolefin Foams, Journal of Applied Polymers Science, **75**, 156-166, 2000.
- <sup>33</sup> Gibson, L. J., Ashby, M. F., Cellular Solids: Structure and Properties, Pergamon Press, Oxford, England, p 6, 2 <sup>nd</sup> Ed.,1997.
- <sup>34</sup> Rodríguez Pérez, M. A., Propiedades térmicas y mecánicas de espumas de poliolefinas, Tesis Doctoral, pp.110, 1998.
- <sup>35</sup> H Franke "Diccionario de Física", pag. 951, Editorial Labor.
- <sup>36</sup> H Franke "Diccionario de Física", pag. 951, Editorial Labor.
- <sup>37</sup> K.L.Jonson, "Contact Mechanics", Cambridge University Press pags 91-92-93, 2001
- <sup>38</sup> Timoshenko-Goodier:" Teoría de la Elasticidad", pag 406, Ediciones Urmo 1968.
- <sup>39</sup> A.E.H. Love, "A Treatise on the Mathematical theory of Elasticity", pag 198, Dover Publicatios 1944.
- <sup>40</sup> Arrimadas J.A., "Criterios Básicos para la selección de transductores", Revista Española de electrónica 392/393, 1987.
- <sup>41</sup> Arrimadas J.A., "Criterios Básicos para la selección de transductores", Revista Española de electrónica **392/393**, 1987
- <sup>42</sup> Arrimadas J.A., "Criterios Básicos para la selección de transductores", Revista Española de electrónica **392/393**, 1987.
- <sup>43</sup> B.R. Banister:, D.G. Whitehead "Instrumentación: transductores e interfaz",pag 24, Addison-Wesley Iberoamericana 1994

CAPÍTULO QUINTO

CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA.

5.1.INTRODUCCIÓN

En nuestra idea de relacionar características físico químicas de las espumas con sus propiedades, era obligado iniciar la investigación estableciendo cuidadosamente las características químicas del material, su densidad, la estructura de su polímero base así como su morfología celular.

Aunque los fabricantes nos facilitaron una composición química y densidad no pasaba de ser una primera estimación. Como hemos mencionado las muestras industriales presentan una dispersidad inherente a los procesos de fabricación y un secretismo en su formulación en relación con algunos componentes minoritarios.

En relación con la morfología de las espumas era obligado conocer, en cada muestra, sus características geométricas, moleculares y la posible anisotropía y heterogeniedad de sus propiedades.

Nuestra estrategia ha sido a partir de bloques de cada muestra espumada seccionar planchas de 10 mm de espesor (tabla 5.1). La posición de cada plancha en el bloque es un parámetro importante al que posteriormente aludiremos. Estudiaremos, principalmente, cómo cambian las características básicas de cada muestra (citadas en los capítulos 2 y 4) con la densidad de los materiales, la composición química y posición de la lámina en el bloque de espuma.

### 5.2. ESPESOR Y DENSIDAD

Las principales características de las muestras estudiadas aparecen en la tabla 5.1.1, en la que se resumen la composición química suministrada por la empresa y los promedios de la densidad y del espesor para las planchas extraídas de cada bloque.

Tabla 5.1.1. Valores de espesores y densidades promedio para las planchas de cada bloque.

Polímero Base	Código	Densidad (kg/m³)	Espesor (mm)
Polietileno de	PE15	61.03	10.568
baja densidad	(blanca)		
Polietileno de	PE15	57.49	11.284
baja densidad	(negra)		
Polietileno de	PEB EL	27.90	10.021
baja densidad	(blanca)		
Polietileno de	PE20	36.91	10.209
baja densidad	(blanca)		
Polietileno de	PE30	25.46	9.977
baja densidad	(blanca)		
Polietileno de	PE40	23.81	9.935
baja densidad	(blanca)		
Etileno acetato	CO20	43.50	10.118
de vinilo	(blanca)		
Etileno acetato	CO30	28.73	10.192
de vinilo	(blanca)		
Etileno acetato	СОВ	21.68	10.918
de vinilo +	(blanca)		
polietileno baja			
densidad			

Como se citó en el apartado de materiales, (capitulo 3) se puede observar que se trabajó con bloques de dos composiciones químicas diferentes y densidad variable para cada composición. Así para los materiales basados en PE se dispuso de materiales con densidades comprendidas en 24 y 61 kg/m³. Mientras que para los materiales

O/11 11 020 0. Garacterización Microscopica

basados en el copolímero etileno-acetato de vinilo los materiales presentaron densidades entre 22 y 44 kg/m³. Además se dispuso de un bloque adicional basado en una mezcla de ambos polímeros.

## 5.2.1 Seccionado de los bloques.

Algunas de las propiedades de las espumas poliméricas dependen del tamaño de las muestras utilizadas para su medición. Ejemplos de estas propiedades son la conductividad termica<sup>1</sup> y la deformación en experimentos de fluencia de larga duración<sup>2</sup>.

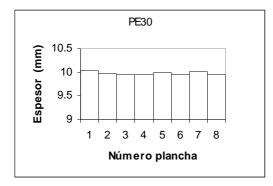
Dado que uno de los objetivos del trabajo era el estudio comparativo de propiedades de diferente planchas tanto dentro de un mismo bloque como entre bloques, distintos se decidió mantener el espesor de las planchas constante, y en el entorno de los 10 mm. Este corte lo realizo Microcel en su factoría. Con objeto de verificar estos espesores se realizó un estudio de su medida en las diferentes planchas

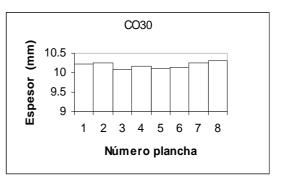
Los resultados de estas valoraciones se muestran en la tabla 5.1.2. Para todas las muestras analizadas (excepto para la COB) se comprobó que los espesores se situaron en el entorno de los 10 mm, además la desviación estándar (última columna de la tabla) no supero el 2% del valor promedio dentro de una plancha.

En la figura 5.1.1. se observa la evolución de dicha magnitud a lo largo del bloque para dos muestras representativas; como se puede observar no existe ninguna tendencia definida. Sin embargo, para la muestra COB el espesor de las planchas decreció desde el borde superior hasta el inferior (figura 5.1.1.). Este error en el corte se convirtió en un hecho positivo que nos permitió extraer ciertas consecuencias. Veremos en los sucesivos apartados los efectos de esta variación en las propiedades.

Tabla 5.1.2. Espesores de las muestras de nuestra investigación por cada bloque

Espesor (mm)	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Desviación estándar
PÈ 15 B	10.716	10.360	10.706	10.490	-	-	-	-	10.568	1.64
PE 15 N	11.432	11.480	10.987	11.235	-	-	-	-	11.284	1.99
PEB EL	9.933	9.876	10.035	10.028	10.052	10.046	10.074	10.126	10.021	0.80
PE 20	10.339	10.272	10.156	10.093	10.108	10.248	10.210	10.242	10.209	0.83
PE 30	10.038	9.970	9.943	9.958	9.997	9.945	10.009	9.956	9.977	0.33
PE 40	9.768	9.833	10.051	10.009	10.109	10.118	9.877	9.712	9.935	1.59
CO 20	10.127	10.098	10.120	10.178	10.147	10.127	10.055	10.088	10.118	0.45
CO 30	10.223	10.257	10.090	10.158	10.120	10.139	10.248	10.301	10.192	0.74
СОВ	11.661	11.273	11.048	11.067	10.892	10.847	10.464	10.090	10.918	4.40





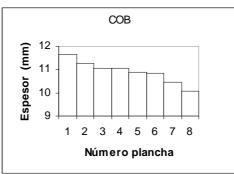


Figura 5.1.1. Espesor como función del número de plancha para el bloque PE30, CO30 y COB

5.2.2 Variación de la densidad en cada bloque.

Es bien concocido<sup>3,4,5,6,7</sup> que la densidad es uno de los factores que mas afecta las propiedades de una material celular, prácticamente la totalidad de la propiedades físicas del material dependen fuertemente de esta magnitud. Esta fue una de las razones que hacía fundamental una caracterización exhaustiva de esta magnitud en todas las planchas objeto de estudio.

Por otra parte, uno de los objetivos del presente trabajo era el análisis de la posible inhomogeniedad de los bloques de espuma. Una primera evaluación de dicha inhomogeneidad es la medida de la densidad de las planchas extraídas de cada bloque.

Los resultados de estas mediciones se recogen en la tabla 5.1.3. Como se puede observar, los valores de la densidad no se mantienen constantes dentro de un bloque, presentan variaciones y en algunos casos las diferencias son muy marcadas. En la figura 5.1.2 se puede observar con más claridad las tendencias del perfil de densidades característico de los bloques de espuma. Dicho perfil se caracteriza por alcanzar las mayores densidades en las muestras cercanas a los bordes del bloque, siendo la densidad mínima la de las láminas situadas en la zona central. Este perfil también es típico para poliestireno expandido fabricado en un proceso análogo<sup>8</sup>.

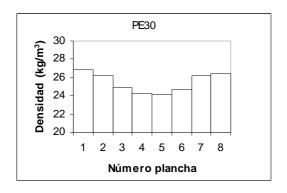
La explicación a esta evolución se debe buscar en el procesado del material. Durante la etapa final de la expansión, el material comienza a tocar las paredes del molde en el cual se fabrica, esto impide el crecimiento libre de la espuma en estas zonas próximas a la superficie, hecho que limita la expansión total en estas zonas, incrementándose así la densidad. El material del centro del bloque no se ve sometido a estas limitaciones por lo que se expande en mayor medida, siendo por tanto esta zona la de densidad inferior.

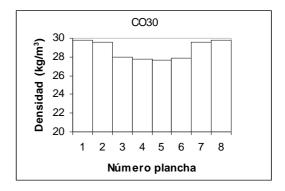
En la tabla 5.3, además de los valores numéricos de la densidad de cada plancha, se han incluido las desviaciones estándar correspondiente a dichos valores para cada material. Estas desviaciones son del orden del 3% para las espumas basadas en el copolímero y del 5 % para los materiales basados en polietileno. La muestra PEB EL, con una desviación del 15%, presenta un comportamiento anómalo respecto al resto de materiales.

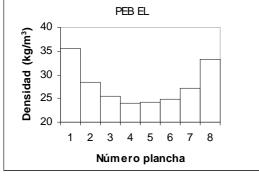
Tabla 5.1.3. Densidades de las muestras de nuestra investigación por cada bloque

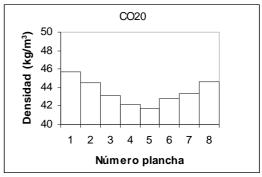
Densidad (kg/m³)	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Desviación Estándar
PE15N	60.75	54.92	54.52	60.36	-	-	-	-	57.64	5.62
PE15 B	62.59	57.54	56.07	61.83	-	-	-	-	59.51	6.11
PEB EL	35.56	28.37	25.53	24.10	24.25	24.91	27.26	33.20	27.90	15.43
PE 20	39.50	38.48	36.69	34.37	34.22	35.58	36.96	39.47	36.91	5.73
PE 30	26.81	26.24	24.93	24.28	24.16	24.66	26.21	26.40	25.46	4.17
PE 40	25.40	25.04	22.87	22.33	22.04	22.83	24.82	25.06	23.80	5.93
CO 20	45.70	44.50	43.13	42.17	41.72	42.84	43.29	44.67	43.51	3.10
CO 30	29.76	29.61	27.95	27.73	27.61	27.85	29.57	29.75	28.73	3.53
CO B	23.04	21.41	21.24	21.56	21.23	21.13	21.00	22.97	21.70	3.61

Si se comparan los valores medidos con los nominales para cada bloque (ver Tabla 3.1, capítulo 3) se puede observar que en términos generales las densidades según catálogo son superiores a las determinadas experimentalmente.









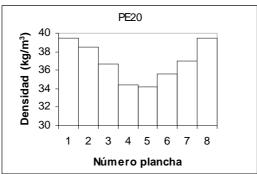


Figura 5.1.2. Evolución de la densidad a lo largo de los bloques PE30, CO30, CO20, PE20 y PEB EL

**'** 

# 5.3. CARACTERTÍSTICAS DE LA MATRIZ POLIMÉRICA.

## 5.3.1. INTRODUCCIÓN.

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

Este hecho es uno de los principales problemas con los que nos encontraremos al comparar las propiedades de nuestros materiales con aquellas predichas por diferentes teorías. Para materiales espumados son modelos que se enuncian admitiendo que se conocen las propiedades macroscópicas del polímero base que forma la matriz polimérica. En realidad lo que realmente se conoce son las propiedades de ese mismo material en una plancha sólida y esto, en nuestra opinión, omite el hecho de que las diferentes condiciones de cristalización de las planchas y del polímero en las paredes de las celdas, podrían inducir una morfología y por lo tanto unas propiedades diferentes. Dichas diferencias morfológicas se revelaron en trabajos previos de nuestro grupo<sup>9</sup>. Además, no debemos olvidar que debido al procesado de nuestros materiales industriales, éstos presentan restos de agente espumante y la cantidad del mismo es diferente en la plancha y en la espuma.

Otro aspecto importante que queremos destacar es que en la actualidad existen una serie de estudios, más o menos detallados, sobre la influencia de la densidad en las propiedades de los materiales celulares de celda cerrada<sup>10,11,12</sup>. Sin embargo, el análisis de la influencia de la morfología del polímero base en las propiedades finales de las espumas poliolefínicas es un tema mucho menos desarrollado. La razón principal para que no se haya progresado en este tema es el no haber profundizado en el análisis de la cristalinidad de los materiales, y las correspondientes dificultades asociadas a la complicada estructura semicristalina de estos polímeros. Uno de los objetivos de esta caracterización es el de avanzar en la comprensión de estos fenómenos.

# 5.3.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

## 5.3.2.1.Termogramas de los diferentes tipos de espumas.

Es importante destacar que el comportamiento cualitativo de todas las muestras dentro de un mismo tipo (PE o CO) es constante para las diferentes densidades, por lo que en este estudio inicialmente nos limitamos a describir el comportamiento de una muestra de cada tipo. En la figura 5.2.1 aparecen los termogramas obtenidos, en el primer calentamiento, de una muestra característica de los diferentes tipos de materiales.

Naturalmente en estas medidas se detecta el pico de fusión característico de cada tipo de polímero; así las muestras PE, basadas en polietileno de baja densidad, presentan un pico de fusión en el entorno de los 108°C, mientras que las espumas CO, basadas en el copolímero EVA este pico de fusión se alcanza a 87°C. El bloque COB, fabricado a partir de una mezcla de ambos polímeros, presentó un pico a 108°C y un hombro a unos 87°C que se corresponden con las temperaturas de fusión cada uno de los componentes en la mezcla.

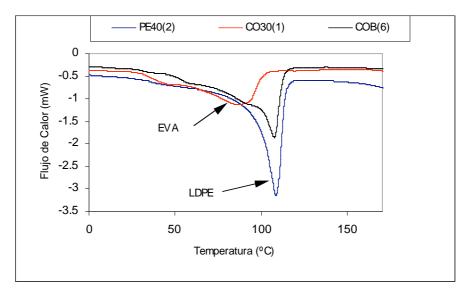


Figura 5.2.1. Termograma de los tres tipos de materiales bajo estudio

Además, en cada termograma se puede observar un hombro a unos 40°C. Sobre este punto volveremos más adelante

El análisis detallado de los termogramas se realizó a través de la evaluación sistemática de los picos de fusión (T<sub>m</sub>) y grados de cristalinidad (X<sub>c</sub>) de los diversos materiales, todo ello para los diferentes segmentos de calentamiento y enfriamiento. Los resultados para dichas características se recogen en las tablas 5.2.1, 5.2.2. y 5.2.3.

Tm/Xc	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio	Desv	Desv(%)
PE15N	108.2	107.9	108.2	108.1	-	-	-	-	108.10	0.17	0.15
	41.57	41.76	43.35	42.96	-	-	-	-	42.41	0.88	2.07
PE15B	107.7	107.8	107.7	107.7	-	-	-	-	107.74	0.01	0.01
	41.55	41.17	41.67	42.29	-	-	-	-	41.67	0.47	1.12
PEB LA	108.2	107.8	107.7	108	108.5	108.2	108	107.7	108.01	0.28	0.26
	44.69	44.54	42.7	44.46	43.36	43.01	42.68	43.4	43.61	0.84	1.92
PE20	107.1	107.7	107.7	107.4	107.7	108.8	107.7	107.6	107.71	0.50	0.47
	43.09	45.18	42.43	41.32	43.17	42.87	43.43	42.16	42.96	1.12	2.61
PE30	108.4	107.9	108.2	108.4	107.9	108.1	108.1	108.1	108.14	0.20	0.18
	47.08	44.9	44.83	45.1	46.18	46.14	44.63	44.37	45.40	0.95	2.09
PE40	107.4	107.5	107.4	107.6	107.6	107.9	107.5	107.5	107.54	0.15	0.14
	41.88	41.12	41.5	40.39	40.94	41.94	41.99	39.91	41.21	0.77	1.86
CO20	83.74	85.67	85.69	83.93	86.17	86.85	85.17	85.02	85.28	1.06	1.24
	24.64	28	28.72	24.92	28.55	27.06	26.61	27.21	26.96	1.53	5.68
CO30	89.05	87.04	86.67	86.35	86.7	86.2	87.38	84.74	86.77	1.21	1.40
	24.33	25.94	25.44	26	27.16	24.66	25.82	24.46	25.48	0.96	3.77
COB EL	107.7	107.6	107.6	107.8	107.5	107.5	107.9	107.6	107.64	0.14	0.13
	35.16	38.12	36.49	36.91	37.63	37.1	38.38	37.92	37.21	1.05	2.82

Tabla 5.2.1 Temperatura de fusión y grado de cristalinidad en el primer ciclo de calentamiento.

Tm/Xc	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio	Desv	Desv(%)
PE15N	92.63	92.04	90.98	92					91.91	0.69	0.75
	36.7	36.95	37.42	36.88					36.99	0.31	0.83
PE15B	91.9	92.57	92.23	91.21					91.98	0.58	0.63
	36.09	36.41	35.69	35.97					36.04	0.30	0.83
PEB LA	92.29	92.65	92.35	92.65	93.01	92.64	92.31	92.94	92.61	0.28	0.30
	38.81	38.74	39.75	39.38	40.83	39.2	39.28	39.46	39.43	0.65	1.66
PE20	90.87	91.32	91.96	91.22	90.7	92.32	91.93	91.55	91.48	0.56	0.62
	36.6	37.55	37.21	35.3	36.5	37.3	35.29	35.26	36.38	0.97	2.66
PE30	92.44	93.17	91.49	92.79	92.83	92.51	92.81	92.13	92.52	0.52	0.56
	37.87	39.62	38.1	39.72	39.43	38.91	39.33	37.45	38.80	0.88	2.26
PE40	91.6	91.58	91.94	91.95	91.92	91.32	91.97	90.95	91.65	0.37	0.40
	35.95	33.85	35.07	35.76	33.03	35.88	35.28	34.47	34.91	1.05	3.02
CO20	71.29	66.41	73.38	71.28	67.09	67.05	66.73	67.03	68.78	2.74	3.98
	19.37	26.24	27.56	21.9	25.87	27.13	26.99	25.8	25.11	2.91	11.58
CO30	74	74.01	74.07	74.05	73.03	74.35	73.01	72.33	73.61	0.72	0.97
	23.92	23.04	24.35	24.13	26.44	22.8	22.9	22.78	23.80	1.24	5.23
COB EL	88.82	88.15	89.5	89.11	90.19	89.51	89.77	89.81	89.36	0.65	0.72
	30.81	31.37	31.44	32.38	31.62	31.6	31.88	32.23	31.67	0.50	1.58

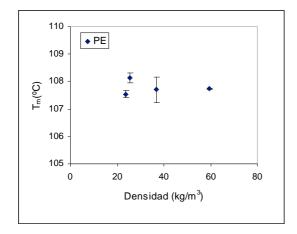
Tabla 5.2.2. Temperatura de crsitalización y grado de cristalinidad en el ciclo de enfriamiento

Tm/Xc	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio	Desv	Desv(%)
PE15N	108.7	108.9	109.5	108.7					108.95	0.39	0.36
	38.24	38.43	39.72	39.03					38.86	0.67	1.72
PE15B	108.6	108.4	108.6	109.1					108.65	0.29	0.27
	37.58	37.38	37.87	37.55					37.60	0.20	0.54
PEB LA	109.7	109.2	109	109.2	108.8	109	109.2	109	109.14	0.25	0.23
	41.27	40.73	41.36	41.26	42.16	41.12	40.89	41.96	41.34	0.49	1.19
PE20	108.6	108.9	108.5	108.4	109	109.8	108.9	108.9	108.88	0.44	0.41
	40.06	40.5	39.32	39.22	39.14	40.02	36.8	37.13	39.02	1.36	3.48
PE30	108.6	108.6	109.4	108.6	108.7	108.7	108.4	109.1	108.77	0.33	0.30
	40.51	42.27	40.48	42.31	42.14	41.87	41.73	40.83	41.52	0.79	1.89
PE40	108.7	108.7	108.6	108.7	108.6	108.9	108.9	109.2	108.78	0.21	0.19
	37.12	36.15	37.56	37.45	36.54	38.63	38.25	35.72	37.18	1.01	2.70
CO20	85.43	87.18	86.87	85.44	86.85	87.2	86.68	87.2	86.61	0.75	0.86
	19.94	23.05	23.83	20.53	24.37	23.95	23.06	22.89	22.70	1.61	7.11
CO30	88.22	88.72	89.35	87.2	87.87	89.04	88.22	87.25	88.23	0.78	0.89
	23.01	21.92	22.18	23.95	24.06	23.56	22.4	20.9	22.75	1.10	4.83
COB EL	108.7	109.2	108.3	108.7	107.8	108.1	108.5	108.5	108.46	0.40	0.37
	32.34	34.38	33.46	33.7	34.39	34.89	34.3	33.45	33.86	0.80	2.36

Tabla 5.2.3. Temperatura de fusión y grado de cristalinidad en el segundo ciclo de calentamiento.

De dichos datos podemos, en primer lugar considerar la evolución de la cristalinidad y del punto de fusión en el primer calentamiento como función de la densidad promedio de los blogues.

Se observa también que no existe una clara dependencia de estas magnitudes con la densidad, lo que índica que tanto para las muestras basadas en polietileno (figura 5.2.2) como para las basadas en el copolímero, se utilizó en su fabricación el mismo grado de polímero, sin variaciones del índice de fluidez de unos materiales a otros. Este hecho, que no se da para todos los procesos de fabricación de espumas de poliolefinas resulta especialmente atractivo de cara a la caracterización de las propiedades macroscópicas de estos materiales. La dependencia de las propiedades con la densidad en estas condiciones se deberá atribuir, fundamentalmente, a dicha característica, sin tener que considerar otros posibles efectos relacionados con cambios en el grado de plástico utilizado.



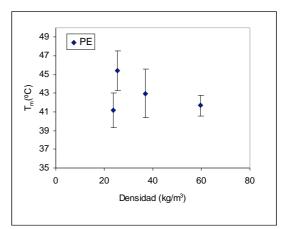
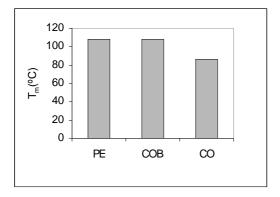


Figura 5.2.2 Efecto de la densidad en la temperatura de fusión y cristalinidad de las espumas PE

Por otra parte, resulta interesante comparar las cristalinidades y puntos de fusión de materiales bloques basados en polietileno, en el copolímero EVA y en la mezcla de ambos. Para ello podemos utilizar el valor medio de dichas magnitudes para distintos bloques, puesto que ya hemos probado que ambas apenas dependen de la densidad. Los resultados se muestran en la figura 5.2.3.



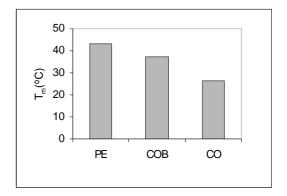


Figura 5.2.3 Temperaturas de fusión y cristalinidades promedio para los tres tipos de materiales bajo estudio

Las muestras preparadas con EVA son menos cristalinas y tienen una inferior resistencia térmica a la de los polietilenos. Esto es debido a la reducción de la regularidad de las cadenas con la introducción del acetato que dificulta la cristalización<sup>6</sup>. El bloque COB presenta, por otra parte, un comportamiento intermedio en cuanto a su grado de cristalinidad, asociado a la mezcla de componentes. Los valores numéricos obtenidos sugieren un contenido de EVA de aproximadamente el 40% para este material.

Si comparamos los picos de fusión obtenidos durante el primer y el segundo calentamiento, para una misma muestra, deducimos que la morfología de la fase cristalina de la muestra original (la que da lugar al primer ciclo de calentamiento) es diferente de la que se obtiene tras la primera fusión y una cristalización no isoterma. Este resultado, se deduce, en primer lugar, porque el hombro que se observa a aproximadamente 50°C en los termogramas del primer calentamiento desaparece en la segunda fusión (figura 5.2.4), y en segundo término porque existen ligeras diferencias entre las medidas de las cristalinidades y puntos de fusión del primer y segundo calentamiento. Mientras que el punto de fusión de la espuma original es inferior, el grado de cristalinidad es más alto (tablas 5.1. y 5.3).

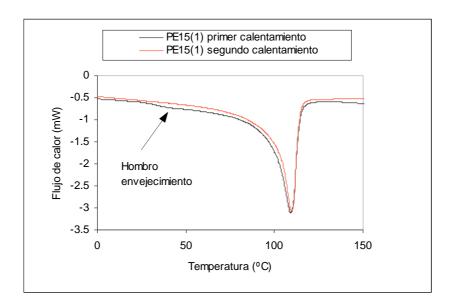


Figura 5.2.4. Termogramas de una muestra significativa en los dos ciclos de calentamiento.

Para explicar el comportamiento anterior debemos recurrir a la idea de envejecimiento físico. La matriz polimérica evoluciona cuando está almacenada a una cierta temperatura durante un cierto tiempo. El envejecimiento físico ocurre tanto en polímeros amorfos<sup>14,15</sup> como en semicristalinos<sup>16,17,18,19,20</sup>, pero sobre todo para estos últimos existe todavía hoy en día una discusión abierta acerca del mecanismo último que promueve dicho envejecimiento. Lo que sí parece evidente es que la temperatura superior en la que dicho envejecimiento ocurre debe de estar por encima de la temperatura de transición vítrea del material; en el caso del HDPE dicha temperatura es aproximadamente 60°C<sup>9</sup>.

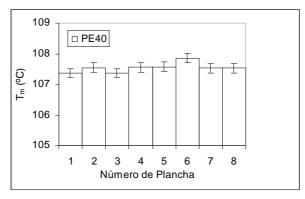
Es importante destacar que esto también sucede en las planchas sólidas de LDPE entrecruzado y en LDPE no entrecruzado<sup>21</sup>, por ello es lógico suponer que se trata de un fenómeno asociado a la matriz polimérica y que nada tiene que ver con la estructura celular de nuestras muestras espumadas.

La explicación del fenómeno mayoritariamente suele asociarse a una cristalización secundaria, condicionada a un realinamiento de las cadenas que promueven la formación de nuevos cristales<sup>22,23,24,25,26</sup>.

Esto efecto podría tener cierta importancia práctica sobre todo en polímeros sólidos, donde muchas de las propiedades dependen fuertemente del grado de cristalinidad. En espumas dichos efectos deberían ser menores debido al menor contenido de polímero y a que las propiedades dependen fundamentalmente de otros muchos factores.

### 5.3.2.2. Evolución a lo largo de un bloque

Los resultados de las tablas 5.1-5.3 permiten además analizar la posible heterogeneidad de los bloques en cuanto a temperatura de fusión y grado de cristalinidad. Dentro del error experimental asociado a este tipo de medidas no se puede confirmar una tendencia clara para ambas magnitudes, que parecen ser aproximadamente constante para las planchas de cada bloque. En las figura 5.2.5 se muestran un ejemplo significativo de dicho resultado. Los errores experimentales en la determinación del punto de fusión  $(T_m)$  y del grado de cristalinidad  $(X_c)$  son aproximadamente del 1% y del 3% respectivamente, valores inferiores a las desviaciones calculadas a lo largo de un bloque y que parecen en las tablas 5.1 y 5.3. Tan solo el material CO20 presentó valores anómalos.



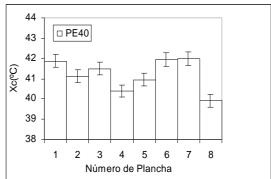


Figura 5.2.5. Evolución a lo largo des bloque PE40,,de la temperatura de fusión y del grado de cristalinidad en el primer calentamiento..

# 5.3.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Se aplico esta técnica para efectuar la verificación rutinaria de la composición química de las muestras bajo estudio. Es bien conocido que los materiales de origen industrial, a pesar de ser ofrecidos como fabricados a partir de un único plástico base, presentan en ocasiones composiciones distintas de las de catálogo. Por esta razón se aplicó recurrió a la espectroscopia infrarroja para analizar la naturaleza química de cada bloque, comprobando en todos los casos que la composición química era la esperada. A modo de ejemplo se incluyen los resultados para dos de las muestras bajo estudio, una basada en polietileno y la otra en el copolímero etileno acetato de vinilo (figuras 5.2.5 y 5.2.7). En todas las espumas bajo estudio se verifico la composición suministrada por el fabricante.

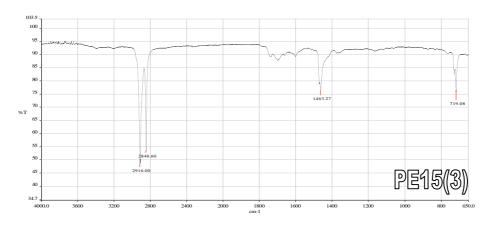


Figura 5.2.6. Espectro IR para la muestra PE15(3)

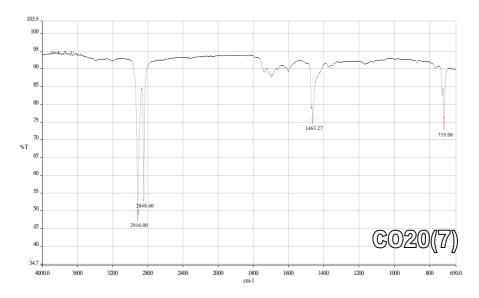


Figura 5.2.7. Espectro IR para la muestra CO20(7).

# 5.3.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X A ÁNGULOS ALTOS (WAXD).

Es bien conocido que la conformación de menor energía para el polietileno corresponde a una estructura molecular con todos los enlaces carbono carbono en posición trans, es decir un zig-zag en un plano<sup>27</sup>. Este polímero cristaliza en el sistema ortorrómbico con las moléculas poliméricas alineadas paralelas al eje c, siendo los parámetros de su red cristalina, a=7.418 Å, b=4.946 Å, c=2.546 Å. El polietileno ortorrómbico es la estructura cristalina más estable para este polímero aunque, en algunos casos, se puede formar una modificación monoclínica por deformación mecánica del cristal ortorrómbico.

En términos generales, los picos que se pueden detectar en un experimento de difracción de rayos X ( $\lambda_{Cu}$ =1.54 Å) asociados a la fase ortorrómbica del PE corresponden con los siguientes planos: (110) a un ángulo de Bragg 2 $\theta$  =21.6°, (200) a un ángulo 2 $\theta$ =23.9°, (210) a un ángulo 2 $\theta$ =30.08 y (020) a un ángulo de 35.3°, siendo en general los más intensos los que se corresponden con las familias de planos (110) y (200)<sup>28</sup>

En nuestros experimentos detectamos claramente los picos asociados a los planos (110), (200) y (020). Debido a su débil intensidad no se detecta claramente el pico (210). Además, aparecen otra serie de picos de baja intensidad a ángulos de Bragg de  $2\theta$ =15.6, 27.0 y 28.6°, que estarían asociados a los restos del agente espumante (que tiene por lo tanto una estructura cristalina) y que prácticamente desaparecen tras la expansión.

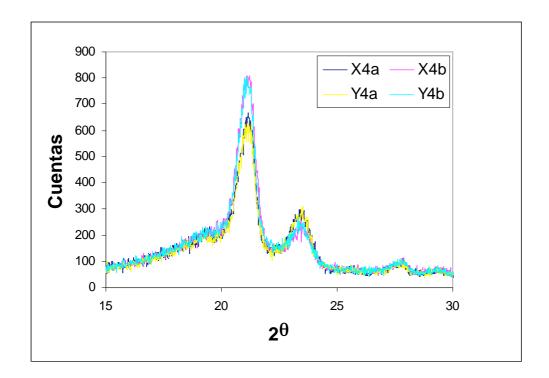


Figura 5.2.8. Difractogramas de la muestra .PE30(3) para diferentes direcciones de incidencia de los Rayos X

# 5.3.4.1. Orientación del Polietileno.

En la figura 5.2.8. se muestran los difractogramas una de las espumas, obtenidos para diversas direcciones de incidencia de los rayos X. Se puede observar que cuando la radiación incide desde las diferentes direcciones, aparecen pequeñas diferencias en las intensidades de los picos asociados a los cristales ortorrómbicos del polietileno. Este tipo de resultado es característico de un material con una estructura cristalina orientada y que por lo tanto es anisótropo<sup>29,30,31,32</sup>.

Una forma de caracterizar la orientación de la fase cristalina es a través del estudio de las intensidades de los picos en los difractogramas. Dado que dichas intensidades dependen de factores instrumentales, la superficie de muestra irradiada o el tiempo de experimentación, este estudio se realiza a partir del análisis de las intensidades relativas asociado a cada familia de planos cristalográficos, es decir de los cocientes entre las intensidades de varios picos significativos.

En nuestro caso hemos utilizado los cocientes de intensidades entre los planos (110) y (020) puesto que estos los picos asociados a estos planos son lo que tienen mayor intensidad en el PE.

En la tabla 5.1.III se muestran a título de ejemplo los resultados de dichos análisis para uno de los bloques analizados (PE30). Además de los cocientes de intensidad se ha evaluado la diferencia porcentual ente el valor del cociente para incidencia sobre la superficie de la muestra (cara paralela a la superficie del bloque del que proviene dicha muestra) y para incidencia normal (tabla 5.2.4). Esta magnitud ya suministra una idea del grado de anisotropía asociado a la fase cristalina del material considerado.

	l(1,1,0)	I(2,0,0)	I(110)/I(200)	l(1,1,0)	I(2,0,0)	I(110).	/I(200)
X1A	772	309	2.5	Y1A	791	318	2.5
X2A	695	293	2.4	Y2A	699	287	2.4
ХЗА	666	298	2.2	Y3A	733	309	2.4
X4A	650	285	2.3	Y4A	608	277	2.2
X5A	647	295	2.2	Y5A	719	315	2.3
X6A	653	277	2.4	Y6A	693	303	2.3
X7A	698	298	2.3	Y7A	815	336	2.4
X8A	688	280	2.5	Y8A	682	270	2.5
X1B	852	239	3.6	Y1B	866	261	3.3
X2B	872	246	3.5	Y2B	818	266	3.1
ХЗВ	839	244	3.4	Y3B	695	209	3.3
X4B	791	229	3.5	Y4B	784	244	3.2
X5B	868	235	3.7	Y5B	930	293	3.2
X6B	721	206	3.5	Y6B	784	235	3.3
X7B	864	250	3.5	Y7B	836	256	3.3
X8B	803	246	3.3	Y8B	784	252	3.1

Tabla 5.2.4. Intensidades de los picos asociados a los planos (110) y (200) y cociente entre ellos para el bloque PE30.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Dirección								
X	29.9	33.1	35.0	34.0	40.6	32.6	32.2	24.7
Dirección Y	25.0	20.8	28.7	31.7	28.1	31.4	25.7	18.8

Tabla 5.2.5. Diferencias porcentuales entre los valores obtenidos incidiendo la radiación en la superficie y en una dirección perpendicular

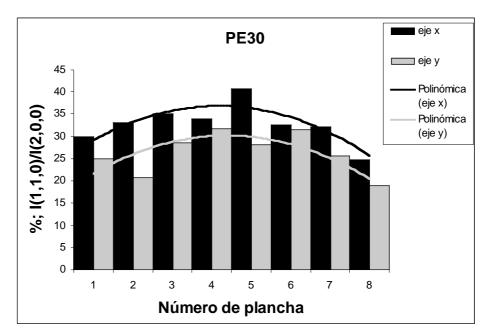


Figura 5.2.9. Evolución del grado de anisotropia de la fase cristalina a lo largo del espesor de un bloque.

Los resultados se recogen además en la figura 5.2.9 Como se puede observar el grado de anisotropía no es constante sino que crece conforme nos movemos de la superficie al interior del bloque. Resultado extremadamente interesante este resultado que muestra que existe una heterogeneidad asociada a la morfología de la matriz polimérica de la espuma; dicho comportamiento se ajusta a una parábola como se observa en la citada figura. Otro resultado significativo es el mayor grado de orientación que presentaron las muestras cortadas en la dirección X.

Consecuencia directa del hecho previo es la presencia de tensiones internas en los bloques fabricados, debido a la variación del grado de anisotropía asociado a la matriz. Esto se manifiesta, por ejemplo, cuando se procede al seccionado de los bloques; en múltiples conversaciones con los técnicos de Microcel se validó que las dimensiones de las planchas cambian tras ser extraídas de un bloque siendo este cambio dimensional más acusado para las muestras centrales (figura 5.2.10).

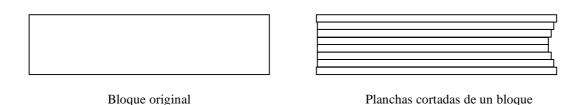


Figura 5.2.10. Esquema que muestra el cambio de las dimensiones de las planchas una vez rebanadas de un bloque

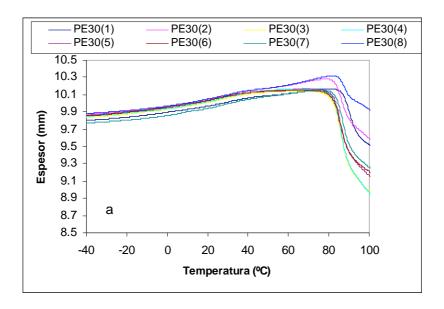
Una técnica especialmente sensible a las posibles orientaciones de un polímero es el análisis termomecánico (TMA), a partir del cual puede medirse las variaciones del espesor de un material en función de su temperatura. Comprobamos que dichas orientaciones influyen de manera significativa en las variaciones dimensionales del material sobre todo en temperaturas cercanas a la fusión del mismo. Para ello se realizaron ensayos de análisis termomecánico en muestras extraídas de las planchas del bloque PE30.

Los ensayos se realizaron en un equipo Perkin-Elmer, en el rango de temperaturas entre -40 y 120°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y en muestras cilíndricas de 14 mm de diámetro.

La variación del espesor como función de la temperatura se ilustra en la figura 5.2.11. A bajas temperaturas las 8 muestras presentan comportamientos muy similares, sin embargo para temperaturas cercanas a la de la fusión de la fase cristalina se puede observar que las muestras centrales (3, 4, 5 y 6) tienen un comportamiento completamente diferente que el de las muestras superficiales (1,2, 7 y 8). Dichas muestras presentan coeficientes de expansión mayores que el correspondiente a las muestras centrales.

Para observar el efecto que sobre la geometría de las muestras tenían estos experimentos, se tomaron fotografías antes y después de las medidas

TMA. En la figura 5.2.12 se recogen las imágenes. El cambio de forma resulta evidente de manera que, las muestras centrales (interior del bloque) aparecen más deformadas que las laterales (superficies del bloque), resultado que podría estar relacionado con la orientación de estos materiales. Además se observa que la deformación es más marcada en la dirección X que en la Y, hecho que también se remarcó en los experimentos de DRX.



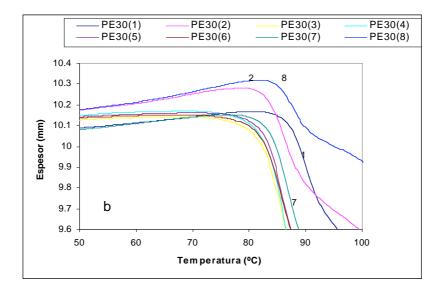


Figura 5.2.11. Evolución del espesor como función de la temperatura para las muestras del bloque PE30. a)

Comportamiento general, b) Detalle en las proximidades de la temperatura de fusión.

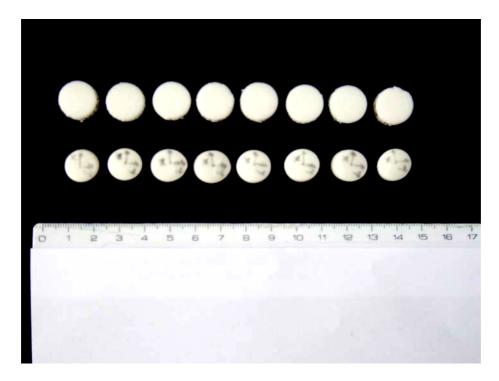


Figura 5.2.12. Fotografías de las muestras después del análisis termomecánico. La parte superior corresponde a las muestras sin experimentar. La inferior es la situación tas los experimentos de TMA.

# **5.4. ESTRUCTURA CELULAR.**

#### 5.4.1. Introducción.

En este apartado vamos a describir las características fundamentales de la estructura celular de los materiales analizados. Estudiaremos, principalmente, como se modifican estas características (citadas en los capítulos 2 y 4) con la densidad de los materiales, la composición química y la posición de la espuma en un bloque.

# 5.4.2. Tipo de Celda

En la figura 5.3.1 se presentan las micrografías de las secciones de dos muestras típicas de la misma densidad, la primera basada en polietileno (PE20[1]) y la segunda en EVA (CO20[8]; las dos muestras fueron cortadas

en la dirección XZ. Se puede observar que ambos materiales presentan el 100% de las celdas con una estructura poliédrica cerrada.

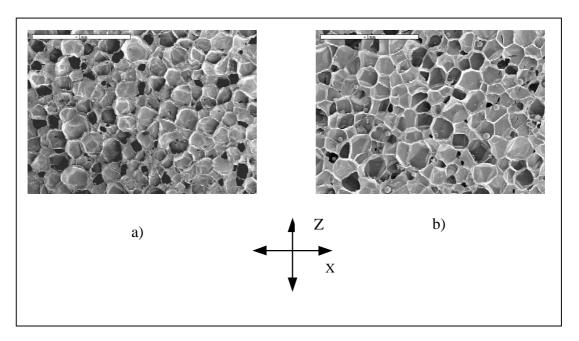


Figura 5.3.1. Micrografías de dos espumas de similares densidades, expandidas mediante diferentes procesos. a) PE20[1], b) CO20[8].

Todos los materiales estudiados a lo largo de este trabajo presentaron este tipo de estructura celular por lo que no insistiremos en este tema. A partir de este tipo de micrografías se han determinado los parámetros que citaremos seguidamente.

### 5.4.3. Tamaño Medio de Celda.

En las tablas 5.3.1, 5.3.2. y 5.3.3 se recogen los valores correspondientes al tamaño medio de celda,  $\Phi$ , en las tres direcciones principales (X,Y,Z) de cada espuma CO y PE. En la tabla 5.3.4 se incluye el tamaño de celdilla de cada espuma obtenido a partir de la media aritmética de los tamaños en las tres direcciones previamente citadas ( $\Phi$ (X)+ $\Phi$ (Y)+ $\Phi$ (Z))/3). Siguiendo el formato de tabla de otros capítulos, además de los valores correspondientes a cada plancha también se recogen los valores medios de las 8 planchas de cada bloque, así como la desviación estándar de dichos promedios.

	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Desviación	Desviación (%)
PE 15 B	150.6	177.4	153.8	155.2	-	-	-	-	159.3	12.3	7.7
PE 15 N	188.7	193.7	210.8	201.4	-	-	-	-	198.7	9.7	4.9
PE B LA	163.7	196.9	202.5	218.6	224.0	214.6	194.8	182.9	199.8	20.0	10.0
PE 20	198.0	203.7	203.7	206.0	208.4	215.9	214.2	210.8	207.6	6.0	2.9
PE 30	267.5	265.5	269.5	261.6	234.3	259.7	237.4	271.9	258.4	14.5	5.6
PE 40	256.0	243.8	286.7	291.4	261.6	271.5	229.8	271.5	264.1	20.8	7.9
CO 20	201.4	198.0	228.3	247.2	257.9	235.8	198.0	212.2	222.4	23.4	10.5
CO 30	255.0	238.9	249.9	271.3	253.3	262.0	260.1	234.0	253.1	12.2	4.8
CO B EL	240.1	228.1	212.2	234.0	244.4	222.5	253.4	235.9	233.8	12.9	5.5

Tabla 5.3.1. Tamaño medio de celdilla en la dirección X. (valores en µm)

	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Desviación	Desviación (%)
PE 15 B	154.5	171.5	177.4	158.6	-	-	-	-	165.5	10.8	6.5
PE 15 N	185.7	193.8	207.2	207.2	-	-	-	-	198.5	10.6	5.3
PE B LA	153.2	200.2	198.0	221.3	228.3	209.6	180.1	176.6	195.9	24.9	12.7
PE 20	194.8	200.2	215.9	229.8	218.6	219.9	226.9	224.0	216.3	12.5	5.8
PE 30	259.7	239.8	252.4	248.9	261.6	277.8	232.8	263.6	254.6	14.3	5.6
PE 40	242.2	237.4	293.8	328.8	284.5	243.8	263.6	278.4	271.6	31.3	11.5
CO 20	186.7	182.9	229.8	226.9	212.1	221.3	226.9	222.1	213.6	18.6	8.7
CO 30	255.0	227.5	222.1	213.4	267.5	285.1	285.6	244.4	250.1	28.0	11.2
CO B EL	232.0	240.1	215.8	265.8	258.2	222.5	244.4	263.8	242.8	18.8	7.7

Tabla 5.3.2. Tamaño medio de celdilla en la dirección Y(valores en μm)

	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Desviación	Desviación (%)
PE 15 B	137.2	185.0	168.7	151.9	-	-	-	-	160.7	20.7	12.9
PE 15 N	164.1	185.5	202.5	191.1	-	-	-	-	185.8	16.1	8.7
PE B LA	138.3	187.9	186.3	221.6	223.2	217.2	176.2	127.7	184.8	36.6	19.8
PE 20	203.3	203.4	213.5	235.2	220.4	225.8	211.8	220.6	216.7	11.0	5.1
PE 30	253.9	263.5	255.1	259.1	251.7	268.7	256.4	213.1	252.7	16.9	6.7
PE 40	236.6	240.7	268.8	305.3	274.3	245.4	228.4	244.4	255.5	25.5	10.0
CO 20	192.1	198.4	219.9	195.7	212.3	235.2	187.3	216.0	207.1	16.4	7.9
CO 30	232.0	231.7	219.2	265.9	234.1	254.0	230.2	226.0	236.6	15.4	6.5
CO B EL	178.0	198.0	222.5	176.2	217.2	204.4	200.5	181.8	197.3	17.5	8.9

Tabla 5.3.3Tamaño medio de celdilla en la dirección Z (valores en  $\mu$ m)

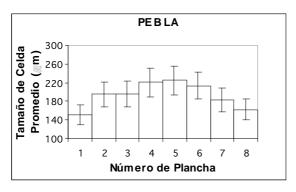
	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Desviación	Desviación (%)
PE 15 B	148.1	178.0	166.7	155.2	-	-	-	-	162.0	13.1	8.1
PE 15 N	179.5	191.0	206.8	200.0	-	-	-	-	194.3	11.8	6.1
PE B LA	151.7	195.0	195.6	220.5	225.2	213.8	183.7	162.4	193.5	26.6	13.8
PE 20	198.7	202.4	211.0	223.6	215.8	220.6	217.7	218.5	213.5	8.8	4.1
PE 30	260.4	256.2	259.0	256.5	249.2	268.8	242.2	249.5	255.2	8.2	3.2
PE 40	244.9	240.6	283.1	308.5	273.5	253.6	240.6	262.5	263.4	23.9	9.1
CO 20	193.4	193.1	226.0	223.3	227.4	230.8	204.1	216.8	214.3	15.4	7.2
CO 30	247.3	232.7	230.4	250.2	251.6	267.0	258.6	234.8	246.6	13.1	5.3
CO B EL	216.7	222.1	216.8	225.3	239.9	216.5	232.8	227.2	224.7	8.5	3.8

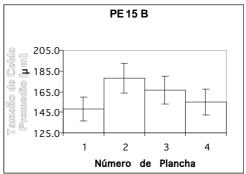
Tabla 5.3.4. Tamaño medio de celdilla promedio (valores en  $\mu$ m)

Un análisis detallado de los resultados, referidos en las tablas previas, permite extraer las siguientes conclusiones.

i. Un primer hecho a considerar es que las desviaciones estándar observadas son del mismo orden que las registradas para los valores de la densidad; se sitúan entre un 3 y un 14 %.

ii. El tamaño medio de celda varía a lo largo de las ocho planchas de cada bloque de espuma, los resultados indican que dicho tamaño es mayor en las planchas centrales y menor en las cercanas a las superficies del bloque. Este resultado se ha observado en todos los bloques estudiados y para cada una de las tres direcciones consideradas. En la figura 5.3.2, se ha ilustrado dicho comportamiento para algunas muestras significativas.





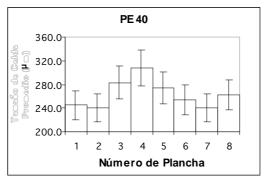


Figura 5.3.2. Evolución del tamaño promedio de celdilla para las muestras, a)PEBLA, b) PE15, c) CO20.

De una manera análoga al resultado observado para la densidad que referimos en el apartado 5.1.2, el tamaño de celda parece seguir un perfil parabólico a lo largo de las planchas de un bloque, si bien en este caso los valores máximos se encuentran en las muestras centrales. El origen de este efecto parece ser el mismo que el que explicaba el perfil de densidades, y estaría relacionado con las limitaciones físicas que imponen las paredes del molde al crecimiento de la espuma.

iii. Un análisis inicial de los resultados, para cada material, no muestra diferencias importantes entre el tamaño de celdilla en las diferentes direcciones. Es decir estamos tratando con materiales cuya estructura celular es aproximadamente isótropa. Este punto se analizará con más detalle posteriormente a través del estudio de los coeficientes de anisotropía (ver

apartado.5.3.4). La figura 5.3.3. ilustra un ejemplo de este comportamiento, en ambas micrografías se observa la estructura celular para dos direcciones perpendiculares en la espuma PE15[3].

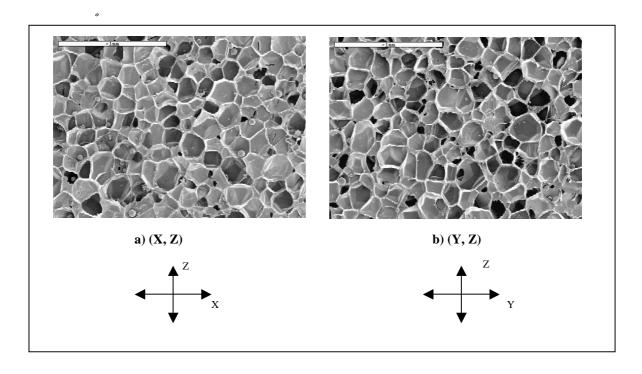


Figura 5.3.3. Micrografías de la muestra PE15[3] en diferentes direcciones.

- iv. En cuanto a la influencia de la densidad y composición química en los tamaños promedio de celdilla de celdilla, se pueden destacar los siguientes resultados..
  - Para las muestras PE, el tamaño promedio de celda en cada dirección crece a medida que la densidad de los materiales disminuye.
  - Espumas PE y CO de la misma densidad presentan tamaños de celdilla muy similares.

Estos resultados se recogen en la figura 5.3.4 en la que se ha representado el tamaño promedio de celdilla, para los diferentes bloques, de espuma en función de la densidad promedio de cada bloque.

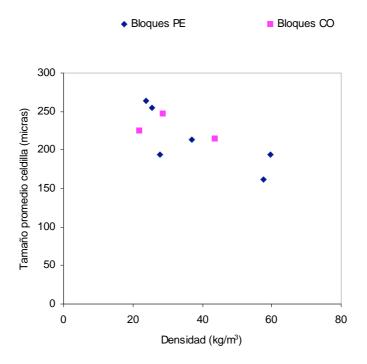


Figura 5.3.4. Tamaño de celdilla en función de la densidad para las muestras PE y CO.

# 5.4.4. Anisotropía de la estructura celular.

Como hemos visto en el apartado anterior un primer análisis de los tamaños de celdilla en las diferentes direcciones no parecía mostrar un alto grado de anisotropía para los materiales bajo estudio. Sin embargo para ahondar en este análisis consideramos que se debería realizar un estudio más detallado.

Para caracterizar la anisotropía de la estructura utilizamos un coeficiente de anisotropía  $\Delta N$  definido por el cociente de los tamaños de celda en direcciones perpendiculares. Dado que a priori no conocemos cual es la posible dirección de orientación preferencial de las celdas, se definieron tres coeficientes de anisotropía.

$$\Delta N_{XY} = \frac{\Phi(X)}{\Phi(Y)}$$

$$\Delta N_{XZ} = \frac{\Phi(X)}{\Phi(Z)}$$

$$\Delta N_{YZ} = \frac{\Phi(Y)}{\Phi(Z)}$$

que dan cuenta de las relaciones de tamaño de celda en las direcciones XY, XZ e YZ respectivamente.

Los resultados de este análisis se han resumiendo en las tablas 5.3.5. 5.3.6. y 5.3.7.

	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Desviación	Desviación (%)
PE 15 B	0.97	1.03	0.87	0.98					0.96	0.07	7.27
PE 15 N	1.02	1.00	1.02	0.97					1.00	0.02	2.11
PE B LA	1.07	0.98	1.02	0.99	0.98	1.02	1.08	1.04	1.02	0.04	3.73
PE 20	1.02	1.02	0.94	0.90	0.95	0.98	0.94	0.94	0.96	0.04	4.28
PE 30	1.03	1.11	1.07	1.05	0.90	0.93	1.02	1.03	1.02	0.07	6.83
PE 40	1.06	1.03	0.98	0.89	0.92	1.11	0.87	0.98	0.98	0.08	8.66
CO 20	1.08	1.08	0.99	1.09	1.22	1.07	0.87	0.96	1.04	0.10	9.88
C0 30	1.00	1.05	1.13	1.27	0.95	0.92	0.91	0.96	1.02	0.12	12.08
CO B EL	1.03	0.95	0.98	0.88	0.95	1.00	1.04	0.89	0.97	0.06	6.11

Tabla 5.3.5. Coeficiente de anisotropía paras las direcciones XY ( $\Delta N_{XY}$ ).

	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Desviación	Desviación (%)
PE 15 B	1.10	0.96	0.91	1.02					1.00	0.08	8.07
PE 15 N	1.15	1.04	1.04	1.05					1.07	0.05	4.83
PE B LA	1.18	1.05	1.09	0.99	1.00	0.99	1.11	1.43	1.10	0.15	13.45
PE 20	0.97	1.00	0.95	0.88	0.95	0.96	1.01	0.96	0.96	0.04	4.30
PE 30	1.05	1.01	1.06	1.01	0.93	0.97	0.93	1.28	1.03	0.11	10.86
PE 40	1.08	1.01	1.07	0.95	0.95	1.11	1.01	1.11	1.04	0.06	6.16
CO 20	1.05	1.00	1.04	1.26	1.21	1.00	1.06	0.98	1.08	0.10	9.75
C0 30	1.10	1.03	1.14	1.02	1.08	1.03	1.13	1.04	1.07	0.05	4.48
CO B EL	1.35	1.15	0.95	1.33	1.13	1.09	1.26	1.30	1.19	0.14	11.53

Tabla 5.3.6. Coeficiente de anisotropía paras las direcciones XZ ( $\Delta N_{XZ}$ ).

	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Desviación	Desviación (%)
PE 15 B	1.13	0.93	1.05	1.04					1.04	0.08	7.92
PE 15 N	1.13	1.04	1.02	1.08					1.07	0.05	4.45
PE B LA	1.11	1.07	1.06	1.00	1.02	0.97	1.02	1.38	1.08	0.13	12.09
PE 20	0.96	0.98	1.01	0.98	0.99	0.97	1.07	1.02	1.00	0.04	3.52
PE 30	1.02	0.91	0.99	0.96	1.04	1.03	0.91	1.24	1.01	0.10	10.32
PE 40	1.02	0.99	1.09	1.08	1.04	0.99	1.15	1.14	1.06	0.06	5.96
CO 20	0.97	0.92	1.04	1.16	1.00	0.94	1.21	1.03	1.03	0.10	9.91
C0 30	1.10	0.90	1.01	0.80	1.14	1.12	1.24	1.08	1.06	0.13	12.34
CO B EL	1.30	1.21	0.97	1.51	1.19	1.09	1.24	1.45	1.24	0.18	14.22

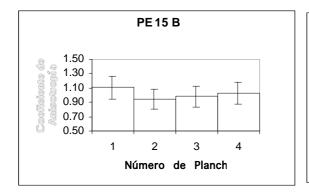
Tabla 5.3.7. Coeficiente de anisotropía paras las direcciones YZ (ΔN<sub>YZ</sub>).

De las tablas anteriores se pueden establecer ciertas tendencias generales que resumimos en los siguientes puntos:

i El coeficiente  $\Delta N_{XY}$  presenta valores entorno a 1 para la mayor parte de las muestras estudiados. Este resultado índica que las direcciones X e Y (direcciones longitudinal y transversal de cada plancha) se pueden considerar equivalentes.

ii Los coeficientes  $\Delta N_{XZ\ y}$   $\Delta N_{YZ}$  en la mayor parte de las muestras tienen valores ligeramente superiores a la unidad. Esta afirmación sugiere que este resultado sugiere una ligera orientación preferencial de las celdas en las direcciones X e Y.

iii Los valores de  $\Delta N_{XZ}$  y  $\Delta N_{YZ}$  para las planchas centrales en un bloque son, en general, inferiores a los mismos valores para las planchas superficiales; de hecho estos valores para las planchas centrales pueden llegar a ser inferiores a 1 para algunos de los materiales. En la figura 5.3.5. se pueden observar dos ejemplos de este comportamiento, el promedio de los coeficientes de anisotropía en XZ e YZ es inferior para las muestras centrales.



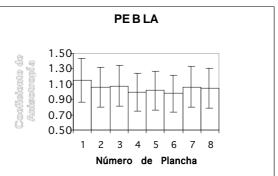


Figura 5.3.5. Valor promedio de los coeficientes de anisotropía  $\Delta N_{XZ}$  y  $\Delta N_{YZ}$  para los bloques PEBLA y PE15

El resultado anterior sugiere que la forma de las celdas cambia ligeramente a lo largo del espesor del bloque; así las celdas de las planchas superficiales estarían ligeramente alargadas en las direcciones X e Y,

mientras que las celdas de las planchas centrales serían prácticamente isótropas, con dimensiones similares en las tres direcciones espaciales.

En cualquier caso es importante resaltar que la anisotropía detectada es pequeña, en especial si se compara con los valores típicos de procesos de espumado semicontinuos  $(\Delta N \approx 1.2)^{33,34,35}$ .

Por último cabe destacar que las desviaciones estándar observadas son del mismo orden que las registradas para los valores de la densidad y se sitúan entre un 3 y un 13 %.

#### 5.4.5. Tamaño Medio de las Paredes de las Celdas.

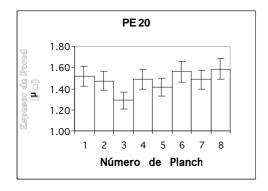
Otro parámetro interesante en la caracterización de la estructura celular es el tamaño medio de las paredes de las celdas ( $\delta$ ). Los datos experimentales que presentamos se obtuvieron tal y como se explica en el capítulo 4. En la tabla 5.3.8 se recogen los resultados obtenidos para los materiales analizados.

	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Desviación	Desviación (%)
			J	7	J	U	,	Ü	Media	Desviacion	Desviación (70)
PE 15 B	2.07	1.92	2.09	1.90					2.0	0.1	4.9
PE 15 N	2.22	1.85	1.96	2.15					2.0	0.2	8.3
PE B LA	1.13	1.06	1.03	1.02	1.03	1.02	1.04	1.09	1.1	0.0	3.6
PE 20	1.52	1.48	1.29	1.49	1.42	1.56	1.49	1.59	1.5	0.1	6.2
PE 30	1.24	1.22	1.31	1.23	1.25	1.25	1.17	1.31	1.2	0.0	3.8
PE 40	1.24	1.03	1.25	1.20	0.97	1.07	1.08	1.16	1.1	0.1	9.1
CO 20	1.53	1,39	1.44	1.13	1.25	1.43	1.37	1.39	1.4	0.1	9.0
CO 30	1.10	1.00	1.23	0.99	1.34	0.99	0.98	1.13	1.1	0.1	12.1
CO B EL	1.10	1.15	1.01	1.11	0.98	1.05	1.07	1.07	1.1	0.1	6.3

Tabla 5.3.8 Tamaño medio de las paredes de las celdas.

#### Como conclusión de este estudio decir que

i. El análisis de la evolución de los tamaños de pared a lo largo del espesor de un bloque no permite obtener información relativa a su inhomogeniedad. En las figura 5.6 hemos representado dos ejemplos significativos de este comportamiento. En efecto, dentro del error experimental con que se determina esta magnitud no se observan tendencias del tamaño de pared.



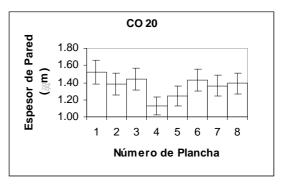


Figura 5.3.6. Tamaño medio de la pared a lo largo de los bloques PE20 y CO20.

ii Por otro lado, se observa como el tamaño medio de las paredes de las celdas para cada bloque crece con la densidad de forma lineal (figura 5.3.7.).

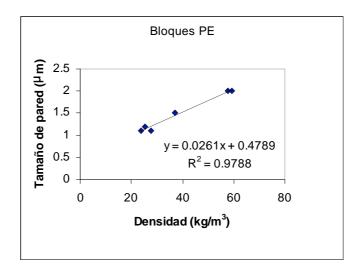


Figura 5.3.7. Variación del tamaño medio de la pared de un bloque en función de la densidad promedio del mismo.

Las desviaciones estándar observadas son ligeramente inferiores a las registradas para los valores de la densidad y se sitúan entre un 3 y un 8 %.

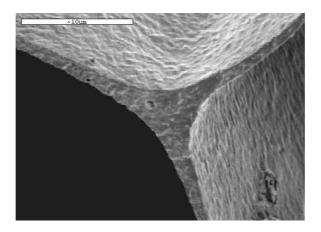


Figura 5.3.8 Intersección de tres celdas para formar una arista (PE30[6])

#### 5.4.6. Fracción de Masa en las Aristas de las Celdas.

La descripción de la estructura celular se debe completar mediante el estudio de la distribución del material entre las paredes y las aristas de las celdas. Esta distribución se suele analizar en términos de la denominada fracción de masas en las aristas de las celdas (f<sub>s</sub>), definida como el cociente entre las cantidad de masa en las aristas dividida entre la masa total (aristas+paredes).

La forma en que la masa está distribuida, esta condicionada por el proceso de producción y es una magnitud que influye significativamente en las propiedades finales del material. En las espumas de celda abierta toda la masa se encuentra distribuida en las aristas ( $f_s=1$ ), y en las espumas de celda cerrada la masa se encuentra distribuida uniformemente entre paredes y aristas ( $f_s\approx0$ ).

La figura 5.3.8. muestra un ejemplo de la forma que presentan aristas y paredes en los materiales analizados.

La determinación de esta cantidad (f<sub>s</sub>) se realizó utilizando el procedimiento propuesto por Kuhn<sup>36</sup>.

En este procedimiento se puede determinar  $f_s$  a partir del diámetro de las celdas  $(\Phi)$ , de un diámetro efectivo de la arista  $(\phi_a)$  y del espesor de las paredes  $(\delta)$ , admitiendo una forma concreta para dichas celdas (figura 5.3.9).

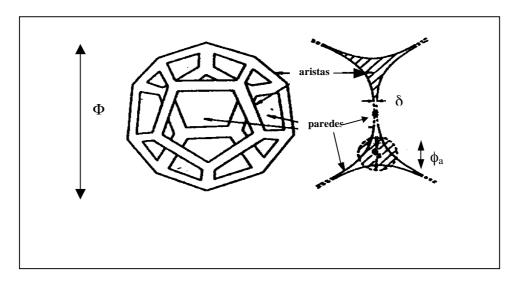


Figura 5.3.9. Geometría utilizada para definir el diámetro efectivo de las aristas de las celdas  $\phi_a$ .

Si se supone que las celdas tienen la forma de dodecaedros pentagonales $^{37}$ , la masa en las aristas ( $m_s$ ) se puede calcular mediante la ecuación:

$$m_a = \rho_s \left( 2.8 \Phi \phi_a^2 - 3.9 \phi_a^3 \right)$$
 (5.3.2)

donde  $\rho_s$  es la densidad del polímero base de la espuma. Mientras que la masa en las paredes de las celdas  $(m_p)$  viene dada por:

$$m_p = \rho_s \left( 1.3\Phi^2 - 5.4\Phi\phi_a + 1.7\phi_a^2 \right)$$
 (5.3.3)

Conocidos  $m_a$  y  $m_p$  podemos estimar  $f_s$  a partir de la ecuación:

$$f_s = \frac{m_a}{m_p + m_a} \tag{5.3.4}$$

Los valores obtenidos para la fracción de masa en las aristas se recogen en la tabla 5.3.9.

	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Desviación	Desviación (%)
PE 15 B	0.34	0.28	0.35	0.37	-	-	-	-	0.33	0.04	10.8
PE 15 N	0.36	0.37	0.34	0.41	-	-	-	-	0.37	0.03	8.1
PE B LA	0.35	0.29	0.28	0.30	0.27	0.28	0.28	0.32	0.30	0.03	8.8
PE 20	0.33	0.32	0.34	0.24	0.40	0.33	0.33	0.32	0.33	0.04	13.2
PE 30	0.29	0.39	0.29	0.30	0.31	0.33	0.27	0.31	0.31	0.04	12.2
PE 40	0.27	0.33	0.22	0.28	0.32	0.31	0.33	0.33	0.30	0.04	13.1
CO 20	0.37	0.40	0.41	0.48	0.39	0.29	0.38	0.31	0.38	0.06	15.6
CO 30	0.35	0.29	0.32	0.30	0.24	0.34	0.29	0.28	0.30	0.03	11.1
CO B EL	0.24	0.23	0.21	0.23	0.23	0.26	0.26	0.20	0.23	0.02	8.2

Tabla 5.3.9. Valores de la fracción de masa en las aristas (f<sub>s</sub>) de las celdas para las muestras bajo estudio

Del análisis de estos resultados se pueden inferir las siguientes conclusiones.

- i. No se observan variaciones significativas de la fracción de masa a lo largo de un bloque de espuma.
- ii. Los valores registrados son del orden de 0.35. Dicha magnitud es ligeramente inferior a la observada para materiales fabricados en un proceso semicontinuo con reticulado por irradiación (≈0.4), y ligeramente superior a los valores que se obtiene para espumas fabricadas en un proceso de disolución de nitrógeno gas (≈0.2)

Las desviaciones estándar observadas son ligeramente superiores a las determinadas para la densidad.

#### 5.4.7. Forma de las celdas.

Para un geometría celular dada se ha demostrado<sup>38,39,40</sup> que la ecuación que relaciona el tamaño medio de celda ( $\Phi$ ), el tamaño de pared ( $\delta$ ), la fracción de material en las aristas ( $f_s$ ), la densidad del material ( $\rho$ ) y la densidad del polímero base ( $\rho_s$ ) es:

$$(1-f_s)\frac{\rho}{\rho_s}\Phi=C\delta$$

ecuación en la cual C es una constante que depende de la geometría de las celdas y que toma valores de 3.46 para dodecaedros pentagonales y de 3.348 para tetracaidecaedros<sup>41</sup>.

En la figura 5.3.10 se muestra el ajuste de los datos experimentales a la ecuación previa para los valores promedio de cada bloque. Se puede observar que los resultados experimentales ajustan perfectamente la expresión teórica, con una valor de la pendiente de 3.38; muy próximo a los valores teóricos para las formas de celda citadas en el párrafo previo. Este resultado permite extraer dos importantes conclusiones.

- i. La forma de las celdas en el proceso de moldeo por compresión, objeto de este estudio, no depende de la densidad de las muestras.
- ii. La forma de dicha celdas se asemeja a la de dodecaedros pentagonales o tetracaidecaedros.

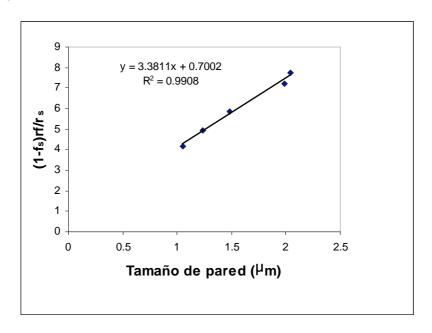


Figura 5.3.10. Ajuste de los datos experimentales a la ecuación  $(1-f_s)\rho\phi/\rho_s$ 

**RESUMEN RESULTADOS Y CONCLUSIONES.** 

Las espumas analizadas, desde el punto de vista de su composición química, temperatura de fusión y grado de cristalinidad, se pueden clasificar en dos grupos, por una parte las basadas en polietileno y por otra las basadas en el copolímero EVA. Dentro de cada grupo la matriz polimérica base es la misma, es decir, en la fabricación de todas las densidades se ha utilizado un mismo grado de polímero.

Por otro lado se dispone además de un bloque de espuma conformada con en una mezcla de ambos polímeros (bloque COB).

En cuanto a la evolución de las propiedades estudiadas a lo largo de los bloques cabe destacar, por una parte las variaciones de la densidad mayor en las superficies que en el interior de los bloques, y por otra, las variaciones en la orientación de la matriz polimérica, estos últimos cambios dichos cambios permiten justificar las tensiones internas detectadas en las espumas así como su interesante comportamiento para temperaturas próximas a las de fusión.

El análisis sistemático de la estructura celular de las espumas consideradas ha permitido confirmar su estructura poliédrica cerrada. Los bloques de espuma analizados presentan una inhomogeniedad en cuanto al tamaño de la celdilla, que varia a lo largo del espesor de los mismos. Este hecho, que parece intrínseco a esta tecnología de fabricación, será un factor importante a considerar en el análisis de las propiedades de estos materiales.

<sup>2</sup> .-Gibson, L. J., Ashby, M. F., Cellular solids: Structure and properties, 2<sup>nd</sup> edition, Cambridge University Press, p. 242, 1997.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> .- Glicksman, L. R., Heat transfer in foams, in Low Density Cellular Plastics, (ed) Hilyard, N. C. and Cunningham, A., Chapman and Hall, pp. 104-152, 1994.

<sup>3</sup>.-Almanza, O., Arcos y Rábago, L.O., Rodríguez-Pérez, M. A., González, A., De Saja, J. A., Structure-Properties Relationships in Polyolefin Foams, J. Macromol. Sci.-Physics. **B40(3&4)**, 603-613, 2001.

- <sup>4</sup> .-Velasco, J. I., Martínez, A. B., Arencón, D., Rodríguez-Pérez, M. A., De Saja, J.A., Application of instrumented falling dart impact to the mechanical characterization of thermoplastic foams,, J. Material Sci., **34**, 431, 1999.
- <sup>5</sup>.-Martínez-Díez, J. A., Rodríguez-Pérez, M. A., De Saja, J. A., Arcos y Rábago, L. O., Almanza, O., The Thermal Conductivity of a Polyethylene Foam Block Produced by a Compresión Molding Process, J. of Cellular Plastics, **36**, 1-22, 2000.
- 6 .- Rodríguez-Pérez, M. A., Velasco, J. I., Arencón, D., Almanza, O., De Saja, J.A., Mechanical Characterization of Closed-Cell Polyolefin Foams, Journal of Applied Polymer Science, 75, 156-166, 2000.
- <sup>7</sup> .-Campbell, d., White, J. R., Polymer Characterization: Physical Techniques, Chapman & Hall, London, p.327, 1991.
- 8 .- Díez-Gutiérrez, S., Caracterización y Optimización Térmica y Acústica de Forjados de Poliestireno Expandido, Tesis Doctoral, 2001.
- <sup>9</sup> Rodríguez-Pérez, M.A., Alonso, O., Duijsens A., De Saja, J.A., "Thermal Expansion of Crosslinked Closed-Cell Polyethylene Foams", Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 36, 2587-2596 ,1988.
- Gibson, L. J., Ahsby, M. F., "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, 1988.
- <sup>11</sup> Hilyard, N.C., Cunningham, A., "Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour", Chapman and Hall, London, 1994.
- <sup>12</sup> Weaire, D., and Fortes, M.A., *Advances in Physics*, **43**, 685, 1994.
- <sup>13</sup> Rodríguez-Pérez, M.A., "Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de Poliolefinas", Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Marzo 1998.
- <sup>14</sup> Struik, L.C.E., "Physical Ageing in Amorphous Polymers and Other Materials", Elsevier, Amsterdam, 1978.
- <sup>15</sup> Hutchinson, J.M., Ruddy, M., Makromol. Chem., Macromol. Symp., 27, 319 (1989).
- <sup>16</sup> Struik, L.C.E., *Polymer*, **28**, 1521, 1987.
- <sup>17</sup> Struik, L.C.E., *Polymer*, **28**, 1534, 1987.
- <sup>18</sup>Struik, L.C.E., *Polymer*, **30**, 815, 1987.
- <sup>19</sup> Struik, L.C.E., *Polymer*, **28**, 799, 1987.
- <sup>20</sup> Hutchinson, J.M., Kriesten, U., *Journal of Non. Crystalline Solids*, **172-174**, 592, 1994.
- <sup>21</sup> Pheulpin, L., "Investigation on the memory effect of polyethylenes", Mettler Toledo Inform, USER COM, December 1997.

- <sup>22</sup> Rybnikar, F., *J.Polym. Sci.*, A1, 2031, 1963.
- <sup>23</sup> Peterlin, A., *J. Appl. Phys.*, **35**, 80, 1964.
- <sup>24</sup> Zachman, H. G. and Stuart H.A., *Makromol. Chem.*, **41**, 131, 1960.
- <sup>25</sup> Schultz, J.M., Scott, R. D., *J. Polym. Sci.*, Part A-2, **1**, 659, 1969.
- <sup>26</sup> Nakamura, K., Katayama, K., Amano, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1031, 1973.
- <sup>27</sup> Young, R. J. and Lovell, P. A., "Introduction to Polymers", Cambridge University Press, 2<sup>nd</sup> Ed. London, U.K., p.250, 1983.
- <sup>28</sup> Ryan, A. J., Brass, W., Mant, G. R., Derbyshire G. E., *Polymer*, **35**, 4537, 1994.
- <sup>29</sup> Fujiyama, M., and Wakino, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 29, 1988.
- <sup>30</sup> Chen Z., Finet C., Liddell K., Thompson D. P., White J. R., J. Appl. Polym. Sci., 46, 1429, 1992.
- <sup>31</sup> Fujiyama, M., and Wakino, T., *J. Appl. Polym.* Sci., **42**, 9, 1991.
- <sup>32</sup> Fujiyama, M., and Wakino, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 97, 1991.
- 33 .-Gibson, L. J., Ashby, M. F., Cellular Solids: Structure and Properties, Pergamon Press, Oxford, England, p. 43-47, 1997.
- .-Rodríguez-Pérez, M. A., Alonso, O., Duijsens, A., De Saja, J. A., Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 36, 2587-2596, 1998.
- <sup>35</sup> .-Crowin, S. C., J. Mater. Sci., 26, 5155, 1991.
- <sup>36</sup> .-Khun, J., Ebert, H. P., Arduini-Schuster, M. C., Büttner, D. and Fricke, J., Int. J. Heat Mass Transfer, **35**, 7, pp. 1795-1801, 1992.
- <sup>38</sup> .-Gibson, L. J., Ashby, M. F., Cellular Solids: Structure and Properties, Pergamon Press, Oxford,England,p.43-47, 1997.
- <sup>39</sup> .-Rodríguez-Pérez, M. A.,Alonso, O., Duijsens, A., De Saja, J. A., Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **36**, 2587-2596, 1998.
- <sup>40</sup> Crowin, S. C., J. Mater. Sci., 26, 5155, 1991.
- <sup>41</sup> Almanza, O., Caracterización y Modelización de las Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas con Base Polietileno, Tesis Doctoral, pp25-32. 2000.

# CAPÍTULO SEXTO CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

\_\_\_\_\_\_

# 6.1 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.

#### 6.1.1 Introducción.

La conductividad térmica en una espuma de poliolefina está relacionada con las fases que la constituyen, de tal forma que depende, en mayor o menor medida tanto de la fase sólida como de la gaseosa. Se trata de una propiedad difícil de medir y compleja de interpretar

La cuantificación macroscópica de la conductividad térmica en una espuma de celda cerrada, parte de la consideración de la presencia de dos fases, una continua (fase sólida) y una discontinua (fase gaseosa).

Es esta descripción elemental el punto de partida es la evaluación de las contribuciones de los diferentes posibles mecanismos de transmisión del calor existentes, estableciendo aproximaciones teóricas que lógicamente deberán ser verificadas experimentalmente.

En un primer apartado de este capítulo se describen las ideas y ecuaciones teóricas más significativas. Posteriormente se presentan los resultados experimentales y el análisis de los mismos, en términos de estas ideas y modelos.

# 6.1.2 Mecanismos de transferencia del calor.

Para el estudio de la conductividad térmica en primer lugar, es necesario abordar el análisis de los mecanismos por medio de los cuales se transmite el calor en nuestro material, que como hemos dicho, es de celdas cerradas. Son estos la conducción, la convección y la radiación y habrá que examinar sus implicaciones en las dos fases.

Para nuestra investigación hemos estudiado secuencialmente los efectos de la :

- Conducción en la fase sólida, a través de las paredes y aristas de las celdas.
  - Conducción en la fase gaseosa, confinada en las celdas.
  - Convección en la fase gaseosa.
  - Radiación en ambas fases.

La conductividad térmica, por lo tanto, está directamente afectada por la conducción, la convección y radiación; nuestra tarea es estimar la contribuciones relativas de cada unos de los citados mecanismos.

Sobre el tema, existen numerosas publicaciones que en términos generales proponen que la conductividad térmica total se puede considerar como la suma de las contribuciones independientes, de cada uno de los mecanismos citados<sup>1,2,3</sup>.

En estas referencias se admite que el término de convección puede considerarse despreciable cuando al tamaño de las celdas es menor de 4 mm, por lo que la conductividad térmica del material  $\lambda$  puede expresarse por la ecuación .

$$\lambda = \lambda_s + \lambda_q + \lambda_r$$

donde  $\lambda_s$  es la conductividad asociada a la conducción a través de la fase sólida,  $\lambda_g$  es la conductividad térmica debida a la conducción a través de la fase gaseosa y  $\lambda_r$  es la contribución vinculada al mecanismo de radiación.

Las consideraciones anteriores se ha demostrado que son válidas en términos generales. Existen dos excepciones, una cuando la espuma de poliolefina se encuentra en láminas de baja emisividad, en cuyo caso la conductividad del material no puede ser predicha admitiendo que la radiación actúa independientemente de los otros dos mecanismos de

transmisión<sup>4</sup>. Y una segunda referida a materiales de muy bajo espesor (inferior a 2 mm)<sup>5</sup>.

A continuación haremos un estudio pormenorizado de cada uno de los mecanismos citados anteriormente.

#### 6.1.2.1 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,  $\lambda_g$ . 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 ( $\lambda_{gas}$ ), viene dada por:

$$\lambda_{gas} = V_g \lambda_g \tag{6.1}$$

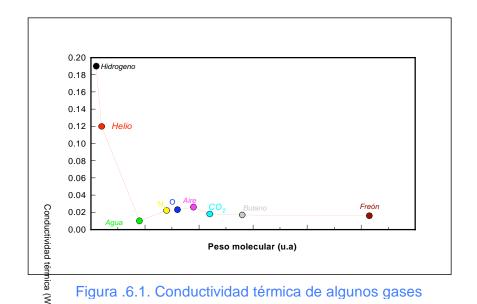
donde  $\lambda_g$  está definida como<sup>6</sup>

$$\lambda_{g} = \varsigma \frac{1}{\theta^{2}} \upsilon \tag{6.2}$$

En esta expresión  $\upsilon$  es la velocidad media de las moléculas encerradas en las celdas,  $\theta$  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 las moléculas encerradas.

La ecuación 6.1. 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  $\upsilon$  y se aumenta el diámetro molecular  $\theta$ , reduciendo consecuentemente la conductividad térmica total del gas encerrado en los poros<sup>7</sup>. A título de

ejemplo en la figura 6.1. se muestra la conductividad térmica a 24  $^{\circ}$ C, de diferentes habitualmente utilizados gases usados en el espumado de materiales poliméricos como una función del peso molecular  $\theta$ . Se puede comprobar que un mayor peso molecular implica una menor conductividad.



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. Ello es debido a que 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<sup>8,9</sup>.

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  $\lambda_{gas}^{10}$ .

### 6.1.2.2. 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<sup>11</sup>. Esta fracción sólida está distribuida en el espacio en una manera morfológicamente compleja, que consiste en formas poliédricas, de diámetro medio aproximado entre 200 y 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<sup>12,13,14</sup>

Kuhn et al $^{15}$  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 ( $\lambda_{sólido}$ ) estos autores 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:

$$\lambda_{\text{s\'olido}} = \left(\frac{2}{3} - \frac{f_s}{3}\right) V_s \lambda_s \tag{6.3}$$

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  $\lambda_s$  es la conductividad térmica del polímero sólido que compone la matriz de la espuma.

Glicksman<sup>16</sup>, admitiendo 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), determina para la conductividad térmica por conducción en cada uno de los elementos, orientados al azar, las expresiones:

$$\lambda_{\text{aristas}} = \frac{1}{3} V_{\text{s}} f_{\text{s}} \lambda_{\text{s}}$$
 (6.4)

$$\lambda_{\text{pared}} = \frac{2}{3} \lambda_{s} \left( 1 - f_{s} \right) V_{s} \tag{6.5}$$

donde  $\lambda_{aristas}$  y  $\lambda_{pared}$  son las conductividades a través de las aristas y paredes respectivamente. Los demás términos en las ecuaciones (6.4) y (6.5) 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:

$$\lambda_{\text{solido}} = \lambda_{\text{aristas}} + \lambda_{\text{pared}} = \frac{f_s}{3} (2 - f_s) V_s \lambda_s$$
 (6.6)

ecuación análoga a la 6.3 pero con un soporte matemático en su deducción.

Este modelo puede ampliarse al caso de materiales anisótropos; entonces se tiene que:

$$\lambda_{aristas} = \frac{1}{3} V_s f_s \lambda_s \sqrt{\frac{a}{b}}$$
 (6.7)

$$\lambda_{pared} = \frac{2}{3} \lambda_s \left( 1 - f_s \right) V_s \left( \frac{a}{b} \right)^{1/4}$$
 (6.8)

donde a e b son el diámetro de la celda en la dirección paralela y perpendicular al flujo de calor respectivamente<sup>17</sup>. Lógicamente las ecuaciones (6.7) y (6.8) se reducen a la ecuación (6.6) para materiales isótropos.

Cunningham y Sparrow<sup>18</sup>, 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:

$$\lambda_{\parallel} = \cos^2 \theta \, \lambda_s V_f + \sin^2 \theta \, \lambda_s V_w V_f \tag{6.9}$$

$$\lambda_{\perp} = \operatorname{sen}^{2} \theta \, \lambda_{s} V_{f} + \frac{1}{2} \left[ \cos^{2} \theta + 1 \right] \lambda_{s} V_{w} V_{f}$$
 (6.10)

Ecuaciones 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.  $\theta$  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,  $\lambda_s$  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  $\cos^2\theta$  y  $\sin^2\theta$  aparecen en la tabla 1 del citado artículo.

6.1.2.3 Expresión para la conducción a través de las fases sólida y gaseosa.

Admitiendo las aproximaciones de varios autores<sup>19,20</sup> y que consideran que los mecanismos de transferencia de calor son aditivos, la conductividad térmica se puede expresar a partir de la ley de Fourier como:

$$Q = (\lambda_{gas} + \lambda_{solido} + \lambda_{r} + \lambda_{conv}) A \frac{dT}{dx}$$
 (6.11)

En la expresión anterior se tiene el flujo neto transferido a través de la espuma y se hace la consideración de que el valor de la conductividad térmica se ha introducido como una combinación lineal de las conductividades.

Para una espuma de baja densidad la contribución de la conducción del gas y el sólido a la conductividad se pueden estimar utilizando la siguiente expresión:

$$\lambda_s + \lambda_g = \phi_{gas} \lambda_g + \lambda_p \frac{\left(1 - \phi_{gas}\right)}{3} \left[ f_s \sqrt{\frac{a}{b}} + 2\left(1 - f_s\right) \left(\frac{a}{b}\right)^{1/4} \right]$$
 (6.12)

Valores numéricos de las conductividades a través del gas y del sólido.

Dos de los parámetros fundamentales en la ecuación anterior son la conductividad térmica del gas  $\lambda_g$  y la del polímero  $\lambda_s$  que forman el material. Si queremos avanzar en esta mecánica de trabajo, la más completa en nuestra opinión, era por ello muy importante efectuar un

estudio de los valores numéricos de estos parámetros en diferentes materiales, de cara a la elección de buenos aislantes térmicos.

En la figura 6.2 se recogen los valores aproximados de la conductividad térmica de diferentes materiales sólidos<sup>21</sup>. Obsérvese que la conductividad de los materiales poliméricos (LDPE, HDPE, PP, PS, PVC y PU) es muy inferior a la del resto de materiales. Dentro de los polímeros el mejor aislante térmico es el PVC seguido por el PS y es destacable el hecho de que dentro de las poliolefinas el PP es mejor aislante térmico que los polietilenos.

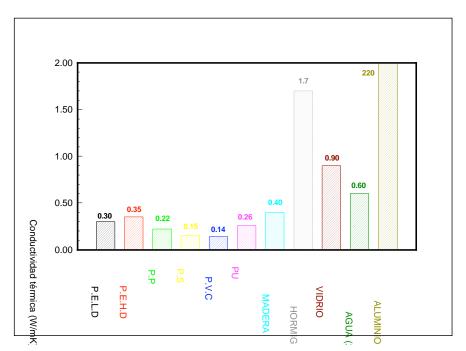


Figura 6.2. Conductividad térmica de diferentes materiales.

## Efecto de la anisotropía en la conducción a través de la fase sólida.

En la figura 6.3 se representa la influencia teórica de la anisotropía en el valor de la conductividad térmica a través del sólido. Puede observarse como cuando la relación a/b crece, es decir las celdas se alargan en la dirección paralela a la del flujo de calor, el término de conducción disminuye.

Podemos dar una estimación de dicha afirmación sin más que utilizar la ecuación 6.12. Tomando a/b=0.8, o a/b =0.9 se pueden determinar los resultados numéricos para distintos valores de  $f_s$ . Dichos valores se presentan en la tabla 6.1.

$\mathbf{f}_{\mathrm{s}}$	$\frac{3\lambda_s}{\lambda_p \left(1-\phi_{gas}\right)}$	$\frac{3\lambda_s}{\lambda_p\left(1-\phi_{gas}\right)}$	$\frac{3\lambda_s}{\lambda_p\left(1-\phi_{gas}\right)}$	% diferencia (a/b=1, a/b=0.9)	% diferencia (a/b=1, a/b=0.8)
	a/b=1	a/b=0.8	a/b=0.9		
0	2	1.95	1.89	2.6	5.4
0.25	1.75	1.70	1.64	2.9	6.2
0.50	1.5	1.45	1.39	3.5	7.1
0.75	1.25	1.20	1.14	4.1	8.5
1	1	0.95	0.89	5	10.6

Tabla 6.1. Valores numéricos del efecto de la anisotropía de la estructura celular sobre el término de conducción a través de la fase sólida.

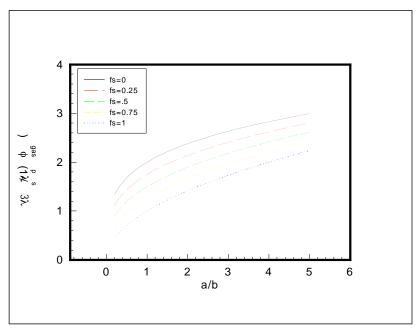


Figura 6.3: Efecto de la anisotropía en la conductividad térmica a través de la fase sólida para distintos valores de  $f_s$ .

Un somero análisis de estos resultados muestra que la diferencia entre tomar a/b =1 (caso isótropo) o a/b=0.8 (caso anisótropo), supone una reducción del termino de conducción de entre un 5 y un 11% para un coeficiente de anisotropía de 1.25, y de entre un 2.5 y un 5% para un coeficiente de anisotropía de 1.1. El cambio es tanto mayor cuanto mayor es la fracción de sólido contenida en las aristas de las celdas.

Si tenemos en cuenta que la contribución del término de conducción a través de la fase sólida suele constituir entre el 20 y el 30% de la conductividad térmica total, habría que multiplicar por los porcentajes anteriores para averiguar el efecto de la anisotropía en el flujo total. Los valores que se obtienen están entre el 0.75% y el 3%.

### 6.1.2.4. Transferencia por radiación.

La radiación ha sido el mecanismo de transferencia de calor más difícil de entender. Los modelos expuestos anteriormente para la conductividad por conducción dependen solamente de los factores  $\lambda_g$ ,  $\lambda_s$ ,  $f_s$ ,  $V_g$  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 ha sido realizado por diversos autores. Así Ball et al $^{22}$ , encuentran una variación lineal de la conductividad con el tamaño medio de poro. T. T. Jones $^{23}$  determina una dependencia de  $\lambda$  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 ( $\lambda_r$ ). Sus trabajos evidencian siempre la dependencia de  $\lambda_r$  con la temperatura (T), el tamaño medio de poro ( $\phi$ ), la emisividad ( $\epsilon$ ), el espesor (L) del material, el coeficiente de extinción (k), etc. <sup>24,25,26</sup> 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:

$$\lambda_{\rm r} = 4 \frac{\varepsilon}{2 - \varepsilon} \sigma T_{\rm m}^3 \phi \tag{6.13}$$

donde  $\epsilon$  es la emisividad de las paredes celulares,  $\sigma$  es la constante de Stefan – Boltzman y  $\phi$  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<sup>27</sup> encontró que la ecuación 6.13 subestima la contribución por radiación y que  $\phi$  debería ser reemplazado por 4 $\phi$ , 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 $^{28}$  toma para  $\epsilon$  un valor de 0.68; Cunningham $^{29}$  sugiere un valor mínimo de 0.5. Doherty $^{30}$  0.85 y Butty $^{31}$  0.8, etc.

La condición "planos opacos" en la ecuación 6.13, es cuestionada a la luz de los trabajos de Schuetz y Glicksman<sup>32</sup>, 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 6.13.

Como el recorrido libre medio ( $l_{\it mf}$ ), distancia media que viaja un fotón antes de ser absorbido o dispersado por interacción con las aristas o las paredes celulares, es de 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 y en este caso al poder emisivo  $\sigma T^4$  del cuerpo negro. La última consideración llevó

a Rosseland a derivar una expresión, conocida como la ecuación de Rosseland.

$$\lambda_{\rm r} = \frac{16}{3k} \sigma T^3 \tag{6.14}$$

en la cual k es el coeficiente de extinción del material (valor inverso del recorrido libre medio  $l_{\it mf}$  ).

Glicksman<sup>33</sup>, 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:

$$k = 4.1 \frac{f_s \rho_f}{\phi} + \left[ (1 - f_s) \frac{\rho_f}{\rho_s} \right] k_w$$
 (6.15)

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  $k_{\scriptscriptstyle W}$  es el coeficiente de extinción del polímero sólido dispuesto en las paredes y aristas celulares.

En el caso de paredes gruesas (>30  $\mu$ m), Glicksman encuentra una relación para  $k_{\rm H}$  de la forma:

$$k_{H} = \frac{3.46 \left( 1 - e^{-2k_{w}\delta} \right)}{\phi \left( 1 + e^{-2k_{w}\delta} \right)}$$
 (6:16)

donde  $\delta$  tiene la forma:

$$\delta = \frac{(1 - f_s) \phi \rho_f}{3.46 \rho_s}.$$
 (6:17)

Resumiendo, la contribución por radiación a la conductividad térmica total de la espuma, en el modelo de Glicksman viene dada por:

$$\lambda_{r} = \frac{16\sigma T^{3}}{3\left[4.1 \frac{f_{s} \rho_{f}}{\phi} + \left[(1 - f_{s})\frac{\rho_{f}}{\rho_{s}}\right]k_{w}\right]}$$
(6.18)

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,  $k_w = 600 \text{ cm}^{-1}$ .

Boetes y Hoogendoorn<sup>34</sup> 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  $E_{\rm o}$ .

$$\lambda_{r} = \frac{4\sigma L T_{m}^{3}}{\frac{L}{L_{g}} \left(\frac{2}{1-r+t} - 1\right) + \frac{2}{E_{o}} - 1}$$
 (6.19)

Los valores de r, t y  $E_{\text{o}}$  derivados para espumas de poliuretano fueron 0.0335, 0.758 y 0.9 respectivamente.

Williams y Aldao<sup>35</sup>, en sus experimentos en espumas de poliestireno, obtuvieron un valor de  $\frac{\lambda_r}{\lambda}$  entre 7 -34% dependiendo del espesor de la muestra y de su tamaño de poro. En sus experimentos,  $\lambda_r$  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:

$$\lambda_{\rm r} = \frac{4\sigma T_{\rm m}^3 L}{1 + \left(\frac{L}{\phi}\right) \left(\frac{1}{T_{\rm N}} - 1\right)}$$
(6.20)

donde  $T_N$  es la fracción neta de energía radiante enviada hacia delante por una membrana sólida de espesor  $\xi$ . Su valor es:

$$T_{N} = \frac{\left(l-r\right)}{\left(l-rt\right)} \left[ \frac{\left(l-r\right)t}{\left(l+rt\right)} + \frac{\left(l-t\right)}{2} \right]$$
 (6.21)

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:

$$r = \left(\frac{w-1}{w+1}\right)^2 \tag{6.22}$$

t es la fracción de energía trasmitida a través de la membrana sólida de espesor ξ. Su definición obedece a la ley de Bouguer.

$$t = e^{\left(-a\xi\right)} \tag{6.23}$$

en la cual a es el coeficiente de extinción del plástico.

Los valores máximos y mínimos de  $T_{\rm N}$  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 <  $T_{\rm N}$  < 0.959. Indicar además que  $\lambda_{\rm r}$  es muy sensible a $T_{\rm N}$  en el rango 0.8 <  $T_{\rm N}$  < 0.959 sugiriendo que, algunos pigmentos y aditivos podrían disminuir  $T_{\rm N}$  por incremento de absorción de la energía radiante.

Loeb $^{36}$  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:

$$\lambda = \lambda_{s} \left\{ 1 - P_{c} \left[ \frac{P_{L} (1 - R)}{P_{L} (1 - R) + R} \right] \right\}$$
 (6.24)

donde  $R=4\gamma\sigma EL_{\rm g}T_{\rm m}^3/\lambda_{\rm s}$  y  $\gamma$  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  $^{37}$  presentaron un modelo que incorpora flujo de calor por radiación.

$$\lambda = \lambda_{s} \left( 1 - P_{c} + \frac{P_{c}}{\frac{P_{L}}{R} + 1 - P_{L}} \right)$$
 (6.25)

Finalmente Batty<sup>38</sup> encuentra una expresión para el término radiativo de la forma:

ouprius comos reproductos reminutes constituit du terminut

$$\lambda_{\rm r} = \frac{4\sigma L T_{\rm m}^3}{\frac{2}{E_{\rm o}} - \frac{L}{\phi} + \frac{2(L - \phi)}{E\phi}}$$
(6.26)

ecuación en la cual L es el espesor de la espuma,  $\phi$  el diámetro medio de los poros y  $E_o$  la emisividad del material. Nuevamente se utilizó un valor de  $E_o$  = 0.9.

Se puede concluir de esta revisión , que los modelos son variados, teniendo casi todos ellos en común la incidencia en el valor de la conductividad térmica el tamaño de celda, la temperatura, el espesor, las propiedades óticas del polímero, etc. Investigaciones previas de nuestro grupo<sup>39,40</sup> probaron que el modelo más adecuado para describir las propiedades de espumas de PE es el desarrollado por Williams y Aldao (6.20) y será éste el que se utilice en el capítulo sexto para analizar nuestros resultados experimentales.

#### 6.1.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

### 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 más adelante.

### 6.1.3.1 Efecto de la Temperatura

En la tabla 6.1.2 se recogen a la temperatura de 24 °C los resultados experimentales obtenidos durante la investigación.

( <sup>λ</sup> ) 24 °C	1	2	3	4	5	6	7	8 F	Promedio	Desvest.	Desvest. %
PE 15 B	0.04207	0.04209	0.042295	0.04165					0.04203	0.000269	0.641
PE 15 N	0.04017	0.040781	0.040398	0.04064					0.04050	0.000269	0.665
PE B LA	0.0352	0.035936	0.037145	0.03721	0.03729	0.03681	0.03619	0.03526	0.03638	0.000861	2.367
PE 20	0.03843	0.038087	0.038995	0.03817	0.03863	0.03869	0.03797	0.03836	0.03842	0.000344	0.895
PE 30	0.03703	0.037358	0.037618	0.03765	0.03821	0.03783	0.03722	0.03726	0.03752	0.000382	1.018
PE 40	0.03548	0.036059	0.036646	0.03638	0.03688	0.0369	0.03621	0.03563	0.03627	0.000536	1.476
CO 20	0.03733	0.037236	0.037392	0.03744	0.03734	0.03755	0.0369	0.03721	0.03730	0.000194	0.519
CO 30	0.03575	0.035694	0.036367	0.03641	0.03608	0.03628	0.03588	0.03598	0.03606	0.000276	0.765
CO B EL	0.03822	0.035665	0.035312	0.0358	0.03502	0.03542	0.03455	0.034	0.03550	0.001251	3.523

Tabla 6.1.2 Conductividades Térmicas Experimentales a la temperatura de 24  $^{\circ}\text{C}$ .

Cabe recordar que para las muestras PE 15 B y PE 15 N que son las de densidades más altas, cada bloque únicamente presenta cuatro planchas (apartado 3.23)

Se puede observar que a igual composición química de las espumas y diferente grado de expansión, es decir diferentes densidades, la conductividad térmica promedio tiene valores más altos para mayores densidades, por ejemplo si consideramos las espumas PE 15, 20, 30 y 40, se puede ver claramente que la conductividad se ordena de mayor a menor

en orden decreciente de densidades. Esto se explica con mayor detalle en el apartado 6.1.3.

Lo dicho en el párrafo anterior es igualmente válido para las espumas CO 20 y CO 30, se ve la misma tendencia en la conductividad térmica a 24 °C.

Tabla 6.1.3 Conductividades Térmicas Experimentales a la temperatura de 30 °C.

( <sup>λ</sup> ) 30 °C	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio	Desvest.	Desvest. %
PE 15 B	0.04256	0.04261	0.04276	0.04213					0.042518	0.000272	0.639
PE 15 N	0.04066	0.04127	0.04101	0.04097					0.040975	0.000250	0.610
PE B LA	0.03582	0.03662	0.03797	0.03807	0.03802	0.03762	0.03695	0.0359	0.037120	0.000937	2.524
PE 20	0.03904	0.03877	0.0397	0.03893	0.03931	0.03939	0.03863	0.039	0.039095	0.000350	0.896
PE 30	0.03777	0.03827	0.03848	0.03839	0.03903	0.03866	0.03804	0.03806	0.038337	0.000398	1.038
PE 40	0.03622	0.03683	0.03749	0.03718	0.0377	0.03774	0.03695	0.03641	0.037064	0.000569	1.534
CO 20	0.03795	0.03793	0.03813	0.03808	0.03803	0.03823	0.03748	0.03794	0.037971	0.000223	0.587
CO 30	0.03647	0.03648	0.03701	0.03723	0.03682	0.03708	0.03664	0.0367	0.036803	0.000280	0.761
CO B EL	0.0393	0.03661	0.03643	0.03669	0.03605	0.0363	0.03562	0.03485	0.036481	0.001289	3.534

Se puede observar que el comportamiento de la Conductividad Térmica promedio sigue siendo semejante a lo dicho para las espumas PE y CO, a la temperatura de 30 °C, lo anterior nos permite ver además que los valores se van incrementando, esto es que a mayor temperatura el valor de la Conductividad Térmica promedio también se incrementa, hecho éste que será comentado con mayor extensión en el presente apartado.

( <sup>λ</sup> ) 40 °C	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio	Desvest.	Desvest. %
PE 15 B	0.04336	0.04357	0.04378	0.04303					0.04343	0.000322	0.747
PE 15 N	0.0415	0.0422	0.04191	0.04218					0.04195	0.000326	0.773
PE B LA	0.03691	0.03793	0.03933	0.03954	0.03947	0.03902	0.03829	0.03705	0.03844	0.001067	2.775
PE 20	0.04011	0.03985	0.04051	0.04009	0.04042	0.04056	0.03975	0.04009	0.04017	0.000301	0.748
PE 30	0.03916	0.03951	0.03991	0.0399	0.04045	0.04036	0.03935	0.03944	0.03976	0.000472	1.188
PE 40	0.03758	0.0382	0.03895	0.03862	0.03921	0.03922	0.03835	0.03778	0.03849	0.000624	1.621
CO 20	0.03908	0.03909	0.03926	0.03931	0.03916	0.03934	0.03859	0.0391	0.03912	0.000234	0.599
CO 30	0.03794	0.03794	0.03848	0.03882	0.03837	0.03872	0.0381	0.03816	0.03832	0.000340	0.887
CO B EL	0.04082	0.03877	0.0383	0.03844	0.038	0.03805	0.03745	0.03616	0.03825	0.001310	3.424

Tabla 6.1.4 Conductividades Térmicas Experimentales a la temperatura de 40 °C.

( <sup>λ</sup> ) 50 °C	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio	Desvest.	Desvest %
PE 15 B	0.044242	0.044586	0.044695	0.043908					0.044358	0.000357	0.804
PE 15 N	0.042352	0.043163	0.042977	0.043045					0.042884	0.000363	0.847
PE B LA	0.038091	0.039352	0.040862	0.041143	0.041004	0.040551	0.039673	0.038248	0.039866	0.001222	3.066
PE 20	0.041311	0.041007	0.042038	0.041359	0.041696	0.04182	0.040877	0.041228	0.041417	0.000403	0.973
PE 30	0.040692	0.041034	0.041498	0.041527	0.041944	0.041778	0.040888	0.040936	0.041287	0.000459	1.112
PE 40	0.039123	0.039704	0.040659	0.040269	0.040827	0.040834	0.039826	0.03927	0.040064	0.000684	1.707
CO 20	0.040383	0.040465	0.040702	0.040471	0.040599	0.040826	0.040001	0.040512	0.040495	0.000245	0.606
CO 30	0.039732	0.039696	0.040394	0.040646	0.040518	0.04051	0.039741	0.03989	0.040141	0.000412	1.025
CO B EL	0.04228	0.041344	0.04054	0.040818	0.040289	0.039994	0.039157	0.037842	0.040283	0.001351	3.354

Tabla 6.1.5 Conductividades Térmicas Experimentales a la temperatura de 50 °C.

La tendencia en el comportamiento observada en la Conductividad Térmica promedio se mantiene, tanto a la temperatura de 40 °C como a la temperatura de 50 °C. Esto nos lleva a plantear finalmente, como corolario la relación de incrementos entre el aumento de la temperatura de experimentación y la Conductividad Térmica en los materiales que hemos trabajado en nuestra investigación.

Para observar de manera sencilla el resultado previo se presentan las siguientes figuras (6.1 y 6.3).

Se eligieron al azar algunas muestras representativas de todo lo expuesto anteriormente. Se puede observar en las figuras el crecimiento lineal que experimenta la conductividad en función de la temperatura.

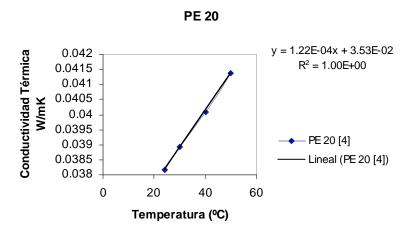


Figura 6.1. Efecto de la Temperatura en la Conductividad Térmica de una espuma de polietileno PE 20; muestra central PE 20 [4].

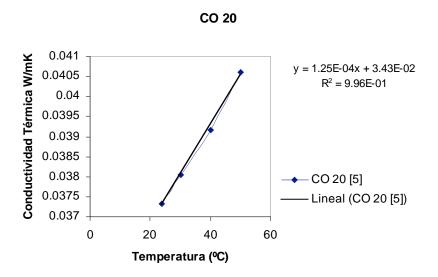


Figura 6.2 Efecto de la Temperatura en la Conductividad Térmica de una espuma de copolímero polietileno-acetato de vinilo CO20; muestra central CO 20 [5].

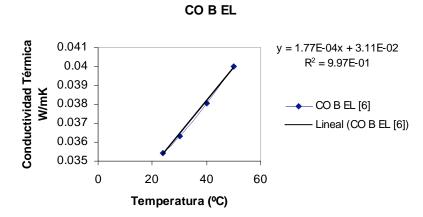


Figura 6.3 Efecto de la Temperatura en la Conductividad Térmica de una espuma de copolímero polietileno-acetato de vinilo CO; muestra central CO B EL[6].

Muestra		1	2	3	4	5	6	7	8	Prom.	Desvest.	Desvest.%
	а	8.31E-05	9.62E-05	9.37E-05	8.72E-05					9.01E-05	5.99E-06	6.650
PE 15 B	b	4.01E-02	3.98E-02	4.00E-02	3.95E-02					3.99E-02	2.65E-04	0.664
	$r^2$	9.99E-01	9.99E-01	9.99E-01	1.00E+00					9.99E-01	5.00E-04	0.050
	а	8.40E-05	9.21E-05	9.83E-05	1.58E-04					1.08E-04	3.38E-05	31.247
PE 15 N	b	3.81E-02	3.85E-02	3.80E-02	3.53E-02					3.75E-02	1.47E-03	3.912
	r <sup>2</sup>	1.00E+00	9.99E-01	9.99E-01	1.00E+00					1.00E+00	5.77E-04	0.058
	а	1.11E-04	1.32E-04	1.42E-04	1.51E-04	1.44E-04	1.44E-04	1.34E-04	1.15E-04	1.34E-04	1.44E-05	10.719
PE B LA	b	3.25E-02	3.27E-02	3.37E-02	3.36E-02	3.38E-02	3.33E-02	3.29E-02	3.25E-02	3.31E-02	5.42E-04	1.636
	r <sup>2</sup>	9.99E-01	9.98E-01	9.99E-01	9.99E-01	9.98E-01	9.99E-01	1.00E+00	1.00E+00	9.99E-01	7.56E-04	0.076
	а	1.11E-04	1.12E-04	1.13E-04	1.22E-04	1.17E-04	1.20E-04	1.12E-04	1.10E-04	1.15E-04	4.47E-06	3.900
PE 20	b	3.57E-02	3.54E-02	3.62E-02	3.53E-02	3.58E-02	3.58E-02	3.53E-02	3.57E-02	3.57E-02	3.07E-04	0.861
	r <sup>2</sup>	9.99E-01	1.00E+00	9.83E-01	1.00E+00	9.99E-01	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	9.98E-01	5.93E-03	0.594
	а	1.41E-04	1.39E-04	1.49E-04	1.50E-04	1.44E-04	1.54E-04	1.40E-04	1.41E-04	1.45E-04	5.55E-06	3.833
PE 30	b	3.36E-02	3.40E-02	3.40E-02	3.40E-02	3.47E-02	3.41E-02	3.38E-02	3.38E-02	3.40E-02	3.25E-04	0.956
	r <sup>2</sup>	9.98E-01	9.98E-01	9.99E-01	9.98E-01	1.00E+00	9.98E-01	9.99E-01	9.99E-01	9.99E-01	7.44E-04	0.075
	а	1.40E-04	1.40E-04	1.54E-04	1.50E-04	1.52E-04	1.51E-04	1.40E-04	1.40E-04	1.46E-04	6.38E-06	4.373
PE 40	b	3.21E-02	3.27E-02	3.29E-02	3.27E-02	3.32E-02	3.32E-02	3.28E-02	3.22E-02	3.27E-02	4.06E-04	1.241
	r <sup>2</sup>	9.98E-01	9.99E-01	9.98E-01	9.98E-01	9.99E-01	9.99E-01	9.99E-01	9.99E-01	9.99E-01	5.18E-04	0.052
	а	1.17E-04	1.24E-04	1.26E-04	1.17E-04	1.25E-04	1.25E-04	1.19E-04	1.26E-04	1.22E-04	4.00E-06	3.267
CO 20	b	3.45E-02	3.42E-02	3.43E-02	3.46E-02	3.43E-02	3.45E-02	3.40E-02	3.42E-02	3.43E-02	1.98E-04	0.577
	r <sup>2</sup>	9.98E-01	9.98E-01	9.97E-01	9.99E-01	9.96E-01	9.94E-01	9.94E-01	9.98E-01	9.97E-01	1.91E-03	0.191
	а	1.53E-04	1.54E-04	1.56E-04	1.63E-04	1.71E-04	1.64E-04	1.78E-04	1.46E-04	1.61E-04	1.04E-05	6.504
CO 30	b	3.20E-02	3.19E-02	3.25E-02	3.24E-02	3.18E-02	3.23E-02	3.03E-02	3.04E-02	3.17E-02	8.68E-04	2.740
	r <sup>2</sup>	9.94E-01	9.96E-01	9.89E-01	9.97E-01	9.88E-01	9.97E-01	1.00E+00	9.97E-01	9.95E-01	4.20E-03	0.422
	а	1.55E-04	2.20E-04	2.00E-04	1.93E-04	2.03E-04	1.80E-04	1.78E-04	1.46E-04	1.84E-04	2.49E-05	13.489
CO B EL	b	3.46E-02	3.02E-02	3.04E-02	3.10E-02	3.00E-02	3.09E-02	3.03E-02	3.04E-02	3.10E-02	1.50E-03	4.853
	r <sup>2</sup>	9.98E-01	9.92E-01	9.98E-01	9.90E-01	9.97E-01	9.99E-01	1.00E+00	9.97E-01	9.96E-01	3.50E-03	0.352

Tabla 6.1.7 Ajustes Experimentales de la Conductividad Térmica de acuerdo con las mediciones hechas en el laboratorio.

### 6.1.4. Efecto de la Posición en el Bloque.

Como a lo largo de todo el trabajo se ha analizado las posibles variaciones de una propiedad dada a lo largo del espesor de los bloques. Algunos ejemplos significativos se recogen en las figuras 6.4 - 6.7.

Para la mayor parte de los bloques ( la única excepción es el CO B EL ) la conductividad térmica de las planchas centrales resultó ser ligeramente superior al de las superficiales, ( figura 6.4,6.5, 6.6).

Las desviaciones estándar asociadas a dichas diferencias se pueden observar en las Tablas 6.1 – 6.4.

La muestra CO B EL, presenta un comportamiento distinto, (figura 3.7) en la cual λ decrece como función del número de plancha.

La explicación de estos resultados se debe buscar en la dependencia de  $\lambda$  con factores como la densidad, el tamaño de celda o el espesor de las muestras.

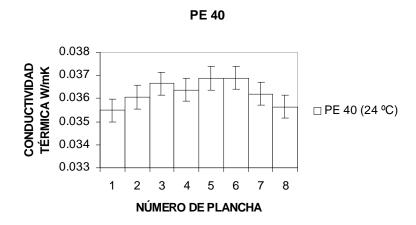
En términos generales, se sabe que una reducción del tamaño de celdilla y una reducción del espesor reduce a su vez  $\lambda$  .

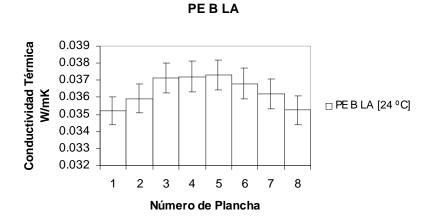
El comportamiento de la muestra CO B EL se puede explicar en términos del efecto del espesor. En la figura 5.1.1 veíamos que el espesor de las planchas extraídas en este material variaba como función del número de plancha de forma análoga a como lo hace la conductividad

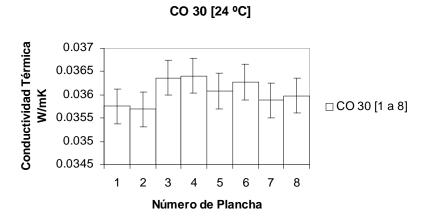
En cuanto al resto del bloque, hemos visto (apartados 5.1 y 5.3) que la densidad es inferior en la parte central y el tamaño de celdilla es mayor en dicha zona de los bloques. Es por lo tanto lógico suponer que el efecto observado en la conductividad se debe al mayor tamaño de celdilla en la

zona central del bloque, que daría lugar a una mayor  $\lambda$ , no a una menor densidad que resultaría en una en una reducción de la conductividad.

Como conclusión en este apartado podemos decir que la no homogeneidad asociada a las variaciones del tamaño de celda causa, una dependencia de la conductividad a lo largo del espesor de bloque.







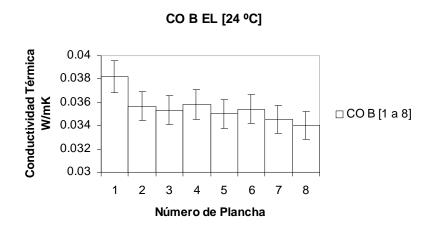


Figura 6.1.8 Resultados experimentales de la Conductividad Térmica de los bloques PE 40, PE B LA, CO 30 Y CO B EL a la temperatura de 24 °C.

## 6.1.5 Valores promedio del efecto de la densidad, del tamaño de celda y posición media

Tomando los valores promedio de los bloques PE y CO podemos observar la variación de  $\lambda$  como función de densidad, tamaño de celda y composición química para los distintos bloques.

En la figura anterior se puede observar el al aumento de la densidad trae como consecuencia un aumento de  $\lambda$  a 24 °C.

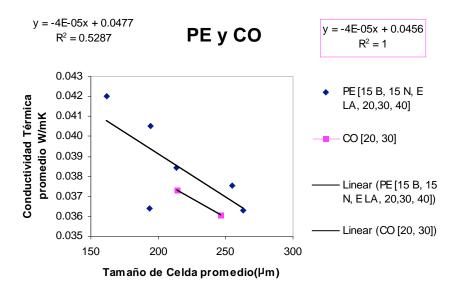


Figura 6.5 Efecto del tamaño de celda promedio del bloque en la conductividad térmica promedio.

Se puede observar en la gráfica anterior que las muestras de copolímero presentan una menor conductividad térmica promedio que las de polietileno con un tamaño de celdilla semejante. De la misma forma se ve en la figura la tendencia a aumentar la conductividad térmica promedio en función del incremento del tamaño promedio de celda a lo largo del los bloques.

### . Modelo para predecir la conductividad.

Haciendo referencia a los trabajos desarrollados en nuestro Departamento<sup>41,42</sup> se ha establecido la ecuación siguiente:

$$\lambda = V_g \lambda_g + \frac{1}{3} \left( 2 - f_s \right) V_s \lambda_s + \frac{4\sigma T_m^3 L}{1 + \left( \frac{L}{\phi} \right) \left( \frac{1}{T_N} - 1 \right)}$$

donde  $T_N$  viene dado por la ecuación 6.1. X y que rescribimos

$$T_{N} = \frac{(l-r)}{(l-rt)} \left[ \frac{(l-r)t}{(l+rt)} + \frac{(l-t)}{2} \right]$$

cuyo valor depende del índice de refracción (w) a través de la ecuación

$$r = \left(\frac{w-1}{w+1}\right)^2$$

y también del espesor de pared celular

$$t = e^{(-a\xi)}$$

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 siguiente, que volvemos a escribir y que hemos mencionado en el capítulo quinto.

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

De esta forma todos los parámetros introducidos en la ecuación desarrollada en el Departamento pueden ser experimentalmente determinados o estimados.

Se está entonces en condiciones de estimar teóricamente la conductividad térmica de las espumas estudiadas y esto es lo que se ha hecho. Las diferencias encontradas entre los valores predichos y los experimentales de la conductividad térmica son variables y se encuentran en las tablas de ajustes teóricos y ajustes experimentales. Estos valores

son aceptables si se tiene en cuenta que la desviación que hemos encontrado para algunas espumas son muy aproximados del orden de 5%.

Muestra		1	2	3	4	5	6	7	8	Prom.	Desvest.	Desvest.%
	а	1.44E-04	1.55E-04	1.48E-04	1.48E-04					1.49E-04	4.57E-06	3.075
PE 15 B	b	3.46E-02	3.49E-02	3.42E-02	3.44E-02					3.45E-02	2.99E-04	0.865
	$\mathbf{r}^{2}$	9.98E-01	9.98E-01	9.99E-01	9.99E-01					9.99E-01	5.77E-04	0.058
	а	1.33E-04	1.62E-04	1.55E-04	9.59E-05					1.36E-04	2.97E-05	21.790
PE 15 N	b	3.58E-02	3.50E-02	3.80E-02	3.82E-02					3.68E-02	1.59E-03	4.340
	$\mathbf{r}^{2}$	9.38E-01	9.99E-01	9.99E-01	9.91E-01					9.82E-01	2.94E-02	2.996
	а	1.53E-04	1.71E-04	1.71E-04	1.83E-04	1.80E-04	1.81E-04	1.65E-04	1.60E-04	1.71E-04	1.07E-05	6.286
PE B LA	b	3.24E-02	3.30E-02	3.28E-02	3.32E-02	3.34E-02	3.32E-02	3.27E-02	3.25E-02	3.29E-02	3.59E-04	1.090
	$\mathbf{r}^2$	1.00E+00	9.99E-01	9.99E-01	9.99E-01	9.99E-01	1.00E+00	1.00E+00	9.99E-01	9.99E-01	5.18E-04	0.052
	а	1.67E-04	1.68E-04	1.74E-04	1.76E-04	1.76E-04	1.76E-04	1.71E-04	1.76E-04	1.73E-04	3.82E-06	2.207
PE 20	b	3.36E-02	3.37E-02	3.39E-02	3.39E-02	3.33E-02	3.36E-02	3.39E-02	3.39E-02	3.37E-02	2.19E-04	0.649
	$\mathbf{r}^{2}$	9.99E-01	1.00E+00	9.99E-01	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	9.99E-01	1.00E+00	1.00E+00	5.18E-04	0.052
	а	1.91E-04	1.89E-04	1.89E-04	1.91E-04	1.88E-04	1.95E-04	1.87E-04	1.87E-04	1.90E-04	2.67E-06	1.409
PE 30	b	3.42E-02	3.39E-02	3.39E-02	3.38E-02	3.36E-02	3.40E-02	3.38E-02	3.37E-02	3.39E-02	1.84E-04	0.542
	$\mathbf{r}^2$	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	9.99E-01	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	3.45E-04	0.035
	а	1.86E-04	1.89E-04	1.99E-04	2.09E-04	2.03E-04	1.93E-04	1.88E-04	1.94E-04	1.95E-04	7.99E-06	4.095
PE 40	b	3.37E-02	3.38E-02	3.44E-02	3.49E-02	3.45E-02	3.39E-02	3.37E-02	3.41E-02	3.41E-02	4.37E-04	1.280
	$\mathbf{r}^2$	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	0.00E+00	0.000
	а	1.65E-04	1.67E-04	1.77E-04	1.82E-04	1.82E-04	1.80E-04	1.71E-04	1.76E-04	1.75E-04	6.63E-06	3.790
CO 20	b	3.40E-02	3.39E-02	3.45E-02	3.45E-02	3.47E-02	3.50E-02	3.41E-02	3.48E-02	3.44E-02	4.00E-04	1.161
	$\mathbf{r}^2$	9.99E-01	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	3.54E-04	0.035
	а	9.67E-05	1.88E-04	1.81E-04	1.95E-04	1.87E-04	1.98E-04	1.86E-04	1.83E-04	1.77E-04	3.29E-05	18.592
CO 30	b	2.88E-02	3.43E-02	3.36E-02	3.45 E-02	3.41E-02	3.34E-02	3.33E-02	3.34E-02	3.30E-02	1.88E-03	5.713
	$\mathbf{r}^2$	9.99E-01	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	3.78E-04	0.038
	а	1.81E-04	1.81E-04	1.82E-04	1.83E-04	1.93E-04	1.80E-04	1.86E-04	1.83E-04	1.84E-04	4.21E-06	2.291
CO B EL	b	3.32E-02	3.31E-02	3.31E-02	3.32E-02	3.38E-02	3.30E-02	3.33E-02	3.34E-02	3.33E-02	2.50E-04	0.753
	r <sup>2</sup>	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	0.00E+00	0.000

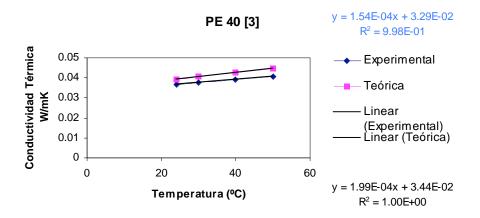
Tabla 6.5 Ajustes teóricos de los datos de conductividad térmica vs. temperatura;  $\lambda$ = a + bT.

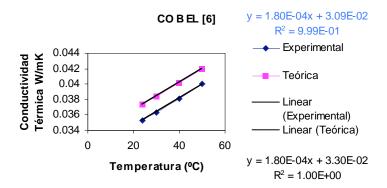
Dada la relación lineal  $\lambda$  vs. T se procedió a ajustar a una ecuación del tipo  $\lambda$ = a + bT los datos experimentales. Este ajuste se recoge en la tabla 6.5.

Se puede observar que existe una ligera la tendencia a que los valores de a y b sean mayores en el centro del bloque, con lo que la conductividad térmica es mayor en el centro del bloque, comparada con los extremos. Analizaremos este comportamiento con más detalle en el apartado siguiente

### 6.1.6. Resultados experimentales y teoricos aplicando el modelo de conductividad térmica

Se puede observar que de acuerdo con los datos obtenidos, los datos de la experimentación se encuentran por debajo de los encontrados con el Modelo.





En las figuras anteriores, seleccionadas al azar, del total de planchas ensayadas, se observa en las dos muestras PE 40 [3] y CO B EL [6] se ve un comportamiento muy semejante, por lo que podemos concluir diciendo que el Modelo tiene consideraciones aceptables que nos permiten predecir

de forma muy aproximada la manera en que se va a resistir los efectos térmicos un material determinado.

- <sup>3</sup> .- Glicksman, L. R. in Low density cellular plastics. Physical basis of behaviour. Chapman and Hall, London, 1994.
- 4 .- Glicksman, L. R. in Low density cellular plastics. Physical basis of behaviour. Chapman and Hall, London, 1994.
- $^{5}$  .- Glicksman, L. R. in Low density cellular plastics. Physical basis of behaviour. Chapman and Hall, London, 1994.
  - <sup>6</sup> Landau, L., Ajiezer, A., Lifshitz, E., Mecánica y Física Molecular, ed. Mir., 1979.
  - <sup>7</sup> .- Ball, G. W., Cellular Polymers, **13**, 434-459, 1994.
  - <sup>8</sup> Ball, G. W., Cellular Polymers, **13**, 434-459, 1994.
- <sup>9</sup> Valenzuela, J. A., Glicksman, L. R., in Termal 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 Materials, Philadelphia, USA) pp. 688-702.
- <sup>10</sup> Gibson, L. J., Ahsby, M. F., Cellular Solids: Structure and Properties, Pergamon Press, Oxford, England, 1988.
  - 11 .- Cunningham, A., Sparrow, D. J., Cellular Polymers, 5, 327-342, 1986.
- $^{12}$  .- Glicksman, L. R. in Low density cellular plastics. Physical basis of behaviour. Chapman and Hall, London, 1994.
  - 13 .- Rodríguez-Pérez, M. A., Alonso, O., Souto, J., De Saja., Polymer Testing, 16, 287, 1997.
- 14 .- Kuhn, J., Ebert, H. P., Ardini-Schuster, M. C., Bütner, D., Fricke, J., Int. J. Heat Mass Transfer. 35(7), 1795-1801, 1992.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> .-Leach, A. G., J. Phys. D. Appl. Phys., **26**, 733, 1993.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Collishaw, P. G., Evans, J. R. G., J. of Mater. Sci., **29**, 486-498, 1983.

- 15 .- Kuhn, J., Ebert, H. P., Ardini-Schuster, M. C., Bütner, D., Fricke, J., Int. J. Heat Mass Transfer. 35(7), 1795-1801, 1992.
- 16 .- Glicksman, L. R. in Low density cellular plastics. Physical basis of behaviour. Chapman and Hall, London, 1994.
- <sup>17</sup> .- Glicksman, L. R. in Low density cellular plastics. Physical basis of behaviour. Chapman and Hall, London, 1994.
  - <sup>18</sup> Cunningham, A., Sparrow, D. J., Cellular Polymers, 5, 327-342, 1986.
  - <sup>19</sup> Leach, A. G., J. Phys. D. Appl. Phys., **26**, 733, 1993.
  - <sup>20</sup> .- Russell, R. H., J. Amer, Ceramic. Society, **18**,(1), 1-5, 1935.
  - 21 .- Vishu, S. (de.), Handbook of Plastics Testing Technology, John Wiley and Sons Inc., 1984.
  - <sup>22</sup> .- Ball, G. W., Hurd, R., Walker, M. G., J. Cell. Plasts, **66** (2), 66-78, 1970.
  - <sup>23</sup> Jones, T. T., Plastics Polym. **40**, 33, 1972.
  - <sup>24</sup> .- Boetes, R., Hoogendoorn, C. J., Proc. Int. Cent., Heat Mass Trans. **24**, 14, 1987.
  - <sup>25</sup> .- Schuetz, M.A., Glicksman, L.R., J. Cell. Plasts, **20** (2), 114-121, 1984.
  - <sup>26</sup> Cunningham, A., Proc. Int. Cent. Heat Mass Trans., 24, 32, 1987.
  - <sup>27</sup> .- Ball. G. W., Cellular Polymers, **13**, 434-459, 1994.
  - <sup>28</sup> Jones, T. T., Plastics Polym. **40**, 33, 1972.
  - <sup>29</sup> Cunningham, A., Proc. Int. Cent. Heat Mass Trans., 24, 32, 1987.
  - <sup>30</sup> .- Doherty, D. J., Hurd, R., Lester, G. R., Chem. Ind., 1340-1356, 1962.
  - <sup>31</sup> .- Batty, W. J., Probert, S. D., O'Callagham, P. W., Appl. Energy, **18**, 117, 1984.
  - <sup>32</sup> Schuetz, M.A., Glicksman, L.R., J. Cell. Plasts, **20** (2), 114-121, 1984.
- <sup>33</sup> Glicksman, L. R. in Low density cellular plastics. Physical basis of behaviour. Chapman and Hall, London, 1994.

 $^{34}\,$  .- Boetes, R., Hoogendoorn, C. J., Proc. Int. Cent., Heat Mass Trans. 24, 14, 1987.

<sup>&</sup>lt;sup>35</sup> .- Williams, R.J., Aldao, C. M., Polym. Eng. Sci. **23**, 32, 1083.

<sup>&</sup>lt;sup>36</sup> Loeb, A.L., J. Amer. Ceram. Soc. **37**, 96, 1954.

<sup>&</sup>lt;sup>37</sup> .-Francl, J., Kingery, W. D., J. Amer. Ceram., **37**, 99, 1954

<sup>&</sup>lt;sup>38</sup> Batty, W. J., Probert, S. D., O'Callagham, P. W., Appl. Energy, **18**, 117, 1984.

<sup>&</sup>lt;sup>39</sup> .- Rodríguez-Pérez, M. A., Tesis, Universidad de Valladolid, 1998

 $<sup>^{\</sup>rm 40}$  .- Almanza Montero, O. A., Tesis, Universidad de Valladolid, 2000

<sup>&</sup>lt;sup>41</sup> Leach, A. G., J. Phys. D. Appl. Phys., **26**, 733, 1993

<sup>&</sup>lt;sup>42</sup> Collishaw, P. G., Evans, J. R. G., J. of Mater. Sci., **29**, 486-498, 1983.

# CAPITULO 7 PROPIEDADES MECANICAS

# 7.1. Ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación.

En general las espumas poliméricas poseen estructuras altamente desordenadas, compuestas de materiales viscoelásticos no lineales y además en sus usos reales se las somete a solicitaciones externas de muy diferentes clases: altas deformaciones, altas velocidades de deformación, diferentes temperaturas, etc.. A pesar de que existe un constante progreso en este campo, hoy en día, no existen modelos ni resultados que tengan en cuenta todos los factores anteriores<sup>1</sup>. Por otro lado, si se considera el amplio mercado (y aplicaciones) asociado con los plásticos celulares, una detallada interpretación de las propiedades mecánicas de estos materiales que permita la optimización de sus aplicaciones es muy difícil.

Con estos precedentes nos proponemos, como parte de esta investigación, realizar un estudio del comportamiento de las espumas Microcel exclusivamente para tres posibles solicitaciones externas: compresión a bajas velocidades de deformación, impacto plano en compresión e impacto en indentación

### 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 espumas de poliolefinas, 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. Habitualmente y 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).

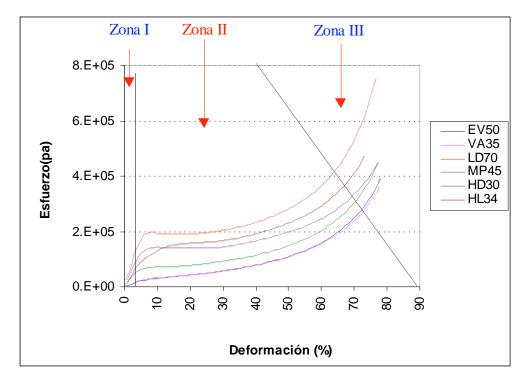


Figura 7.1.1. Típico ejemplo de curvas esfuerzo-deformación en compresión para un conjunto de muestras. En numeración romana se indican las tres zonas del comportamiento mecánico de cada material

### 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. En estas condicones y para este rango, se establece una expresión que se ajusta a la ley de Hooke:

$$\sigma = E\varepsilon$$
 (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.

### 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 se conoce como *punto de fluencia o de colapso*. Los valores del esfuerzo y la deformación asociados a este punto son los denominados respectivamente, *esfuerzo de colapso* ( $\sigma_c$ ) y *deformación de colapso* ( $\varepsilon_c$ ).

El esfuerzo de colapso 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 pandeo ("buckling") de las paredes de las celdas paralelas a la dirección de aplicación del esfuerzo<sup>2,3</sup>. 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)<sup>4,5</sup>; 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 fenomeno es la producción de deformaciones plásticas cuando se supera el punto de fluencia del polímero que forma la espuma<sup>6</sup>.

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.

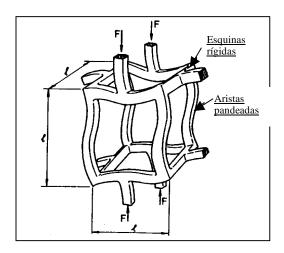


Figura 7.1.2. Colapso elástico de una espuma de celda abierta

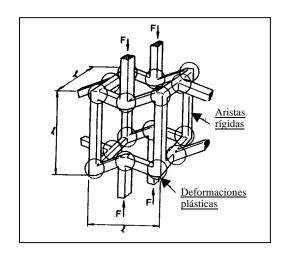


Figura 7.1.3. Colapso plástico de una espuma de celda abierta

**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<sup>7,8</sup>. 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.

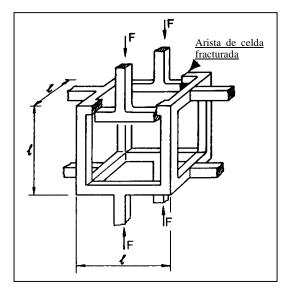


Figura 7.1.4 Colapso frágil de una espuma de celda abierta

### 7.1.1.3. Zona pos - colapso (Zona II).

Cuando las deformaciones son mayores que la deformación de colapso ( $\epsilon_c$ ), 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  $^{9,10,11}$ . 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  $^{12}$ 

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. 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<sup>13,14</sup>. 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<sub>D</sub>, Cuando la deformación se aproxima al 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<sub>gas</sub>.

### 7.1.2. Resultados experimentales

En el análisis del comportamiento de nuestros materiales nos hemos limitado a la caracterización de la zona I de la curva esfuerzo deformación; es un resultado admitido que es esta zona de la curva la más sensible a las características propias de la estructura celular de cada material y de ahí nuestro enfoque en el análisis.

En la tabla 7.1. se recogen los datos numéricos del módulo de elasticidad de las muestras bajo estudio. Siguiendo el convenio de los capítulos previos, se indican los

datos numéricos para las diferentes plancha que componen los bloques así como el valor promedio y desviación estándar asociados a cada uno de ellos.

	1	2	3	4	5	6	7	8	PROMEDIO	DESVEST	DESVEST (%)
PE 1 5 B	3.36	3.40	3.51	3.25					3.38	0.11	3.18
PE 1 5 N	2.98	2.99	3.14	2.86					2.99	0.11	3.83
PE B LA	0.99	0.99	1.02	1.04	1.00	0.99	0.98	0.98	1.00	0.02	2.09
PE 20	1.93	1.76	1.72	1.73	1.82	1.63	1.65	1.77	1.75	0.10	5.44
PE 30	1.14	1.07	1.09	1.03	1.06	1.12	1.15	1.20	1.10	0.06	5.19
PE 40	0.62	0.74	0.64	0.72	0.74	0.73	0.75	0.66	0.70	0.05	7.36
CO 20	0.52	0.58	0.60	0.56	0.56	0.57	0.55	0.59	0.57	0.02	4.25
CO 30	0.30	0.31	0.29	0.30	0.28	0.30	0.32	0.30	0.30	0.01	3.98
CO B EL											

Tabla 7.1. Módulo de elasticidad en el primer ciclo de carga para los bloques bajo estudio

Un primer resultado interesante se observa cuando se analizan los valores de la desviación estándar (en porcentajes). Los valores son del mismo orden de magnitud que aquellos que encontrábamos para las medidas de densidad (apartado 5.1).

Para analizar la posible heterogeneidad de los bloques resulta obligado buscar la dependencia entre el módulo de elasticidad y el número de plancha. Algunas gráficas significativas se muestran en la figura 5.1. Dependiendo del bloque considerado existen tendencias contrarias, en algunos casos (PE15, PEBLA) las muestras centrales presentan valores del módulo ligeramente superiores al de las superficiales. Sin embargo en otros materiales PE 30, CO 30 se observa el comportamiento contrario.

La explicación de los resultados citados depende de dos factores fundamentales: por un parte las variaciones de la densidad a lo largo de los bloques (a), y por otra la variación de la forma de las celdas conforme consideramos planchas más internas (b).

a) Es bien conocido que una disminución de la densidad debería causar una reducción del módulo de elasticidad, por lo tanto el comportamiento de las muestras PE30 y CO30 debería ser el esperado si solo la densidad jugase el papel preponderante.

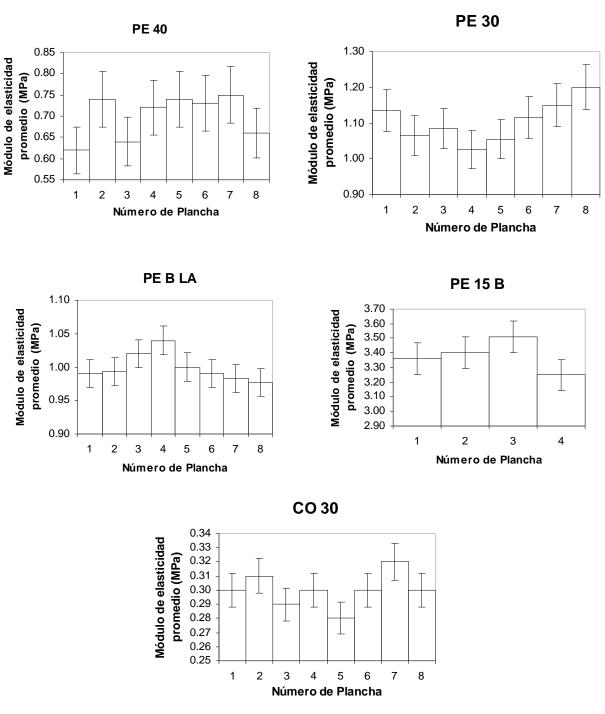


Figura 7.2. Módulo de elasticidad como función del número de plancha

b) Además también se sabe que celdas con su eje más largo en la dirección paralela al esfuerzo aplicado (ver apartado 8. 4.3) contribuyen a incrementar sensiblemente la resistencia mecánica del material. La presencia de este tipo de celdas en la parte central de los bloques ya se intuía en el análisis de la estructura celular presentado en el apartado 5.3. Es por lo tanto este tipo de efecto el que justificaría el incremento de la resistencia mecánica del material en la parte central de bloques como el PE15 y el PE BLA

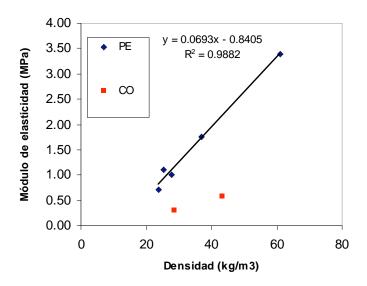


Figura 7.3. Módulo de elasticidad promedio como función de la densidad

Otro aspecto significativo que se debe considerara en el análisis de las propiedades mecánicas es la dependencia de los valores promedios de los bloques con la densidad y la composición química. El análisis de este comportamiento se puede ver resumido en la figura 7.3. De dicha figura podemos extraer la siguiente información.

 El módulo de elasticidad de las espumas PE crece de manera lineal con la densidad. ii. Para una densidad fija, las muestras PE presentan mayores valores del módulo que las CO.

Recordemos que en este rango de deformaciones los mecanismos que controlan el comportamiento del material eran la flexión de las aristas de las celdas, el estirado de las paredes de las celdas y la compresión del gas en el interior de las celdas. Si el gas en el interior del material está a presión atmosférica, en el rango de deformaciones considerado (muy bajas deformaciones), la contribución de dicho término al módulo de elasticidad del material va a ser muy pequeña. En esta situación la resistencia de las elementos de la estructura celular a ser flexionados y estirados van a ser los mecanismos fundamentales responsables de la resistencia mecánica del material<sup>15</sup>. Naturalmente estas dos resistencias dependen del tamaño de las celdas y de sus paredes; por ejemplo la resistencia de una barra de longitud I y espesor t a ser deformada en flexión depende del cociente t/l elevado a la cuarta potencia<sup>16</sup>. Así pues, el hecho de que el módulo de elasticidad del material se incremente con la densidad está asociado a que las dimensiones de las celdas y de sus paredes, y consecuentemente la resistencia de éstas al ser deformadas, cambia con la densidad.

El razonamiento anterior, referente a que la resistencia mecánica del material está controlada por la propia resistencia de los elementos que lo forman, también explica el que materiales basados en diferentes composiciones químicas tengan diferentes módulos de elasticidad. Esto se debe a la diferente resistencia intrínseca de las paredes de las celdas a ser deformadas. Veíamos en el aparato 5.2 que el grado de cristalinidad de las muestras PE era claramente superior al de las muestras CO, y por lo tanto es de esperar que también lo sea su módulo de elasticidad.

# 7.2. ENSAYOS DE IMPACTO PLANO

Como citábamos en el capítulo cuarto, al hablar de impacto plano, nos referíamos a aquel en el que el material responde a una carga súbita en compresión pura. Decíamos también que experimentalmente esto se consigue haciendo que la superficie de la muestra sea menor que la del cabezal impactador, que será plano, y en nuestro caso, de sección circular.

Por otra parte recordemos que una de las aplicaciones fundamentales de las espumas de poliolefinas es el embalado de objetos delicados. En esta aplicación la caracterización de la capacidad de absorción de energía de impacto se realiza a través de las curvas de amortiguamiento, obtenidas a partir de medidas de impacto plano.

# 7.2.1. Construcción de las curvas de amortiguamiento de los materiales bajo estudio.

En estas curvas se representa la máxima deceleración a la que se ve sometido el conjunto impactador durante el choque, frente al esfuerzo estático. Estas curvas van a ser función además del citado esfuerzo estático, de la velocidad de deformación (función a su vez de la altura de caída), del espesor de la muestra, de su composición química, de su densidad y del número de impacto.

La principal causa de daños en productos frágiles embalados para su transporte es el impacto accidental. Este se puede producir como resultado de un golpe por una manipulación incorrecta, o bien por un embalado defectuoso.

Además hay otros aspectos interesantes, poco tenidos en cuenta a la hora de transportar y almacenar objetos embalados, como son los efectos de la fluencia del material que forma el sistema de amortiguamiento, el efecto de la temperatura y el de las vibraciones.

El proceso de análisis y diseño se divide en cinco etapas o apartados.

# Apartado 1: FACTOR DE FRAGILIDAD

El factor de fragilidad representa el pico de deceleración requerido para causar daños a un objeto. Se expresa habitualmente en unidades de G. La forma ideal de determinar el factor de fragilidad para cualquier objeto es medirlo de forma experimental. Esto se hace sometiendo al objeto bajo estudio a una serie de deceleraciones conocidas, que se incrementan gradualmente de manera que se pueda encontrar el menor valor de la deceleración que es causa de daños apreciables.

Habitualmente se estiman los factores de fragilidad de forma aproximada a partir de tablas como la siguiente (tabla 7.1)

FACTOR DE FRAGILIDAD	OBJETOS
0-40G	Discos duros, instrumentos giroscópicos, equipos electrónicos sensibles
40-60G	Monitores, impresoras y máquinas de escribir eléctricas.
80-100G	Muebles, electrodomésticos.
100-120G	Radiadores, máquinas de coser, máquinas-herramienta y equipamiento industrial en general.

Tabla 7.1: Factores de fragilidad aproximados:

La asignación correcta de factores de fragilidad va a permitir diseñar el sistema de embalaje más económico con un nivel de seguridad adecuado.

Una estimación de este factor demasiado pequeña conducirá a sobredimensionar el embalaje, con los correspondientes costos económicos, mientras que una estimación demasiado alta provocará un peligro elevado de daños para los objetos embalados.

# Apartado 2º: ESTIMACIÓN DE LAS CONDICIONES DE IMPACTO:

Habitualmente, el peso del objeto embalado nos dictará las condiciones de su transporte y manejo, y la altura de caída más probable.

En la tabla 7.2 se recogen los valores de la altura de caída más probable en función del método de transporte y manejo utilizados:

PESO (Kg)	FORMA DE MANEJO	ALTURA DE CAIDA (cm)
0-9	Lanzamiento (1 hombre)	105
10-22	Transporte (1 hombre)	90
23-110	Transporte (2 hombres)	75
111-225	Equipamiento o maquinaria ligera.	60
226-450	Maquinaria intermedia	45
Más de 450	Maquinaria pesada	30

Tabla 7.2: Alturas de caída típicas:

# Apartado 3º: DISEÑO DEL EMBALAJE A PARTIR DE LAS CURVAS DE AMORTIGUAMIENTO

Las curvas de amortiguamiento van a servir para calcular las áreas efectivas de contacto entre el material amortiguador y el objeto embalado. Un ejemplo estimamos puede ser significativo. Supongamos que queremos diseñar un embalaje a partir de un conjunto de espumas cuya respuesta en ensayos de impacto se caracteriza por las curvas de la figura 7.1.

Este conjunto de espumas de polietileno de densidad nominal 45 kg/m³ y espesores variables, fueron sometidos a ensayos de impacto plano con una altura de caída de 90 cm.

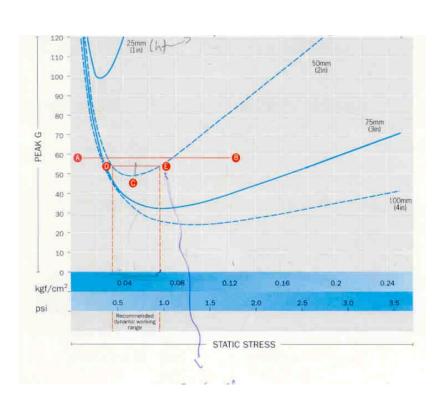


Figura 7.1: Curvas de amortiguamiento para un conjunto de espumas de distintos espesores.

Una vez que hemos escogido el material que nos interesa y su espesor, el procedimiento es el siguiente:

- 1.- Determinar o estimar el factor de fragilidad del objeto a embalar (57 G en nuestro ejemplo)
- 2.- Estimar el peso del embalaje (espumas, contenedores,...)
- 3.-Decidir si utilizaremos las curvas de 1er o 3er impacto en el diseño.
- 4.-Utilizando el peso total de objeto y del embalaje, vamos a la tabla 8 y calculamos la altura de caída estimada.
- 5.-Localizamos el punto, que corresponde al factor de fragilidad del objeto (57 G en la figura), en el eje Y de la curva de amortiguamiento (ver figura 7) y construimos a través de él una línea horizontal AB.
- 6.-Seleccionamos la curva que corresponde al menor espesor de la espuma (en el caso de la figura, 50mm), que presenta valores más bajos para la deceleración que el valor del factor de fragilidad del objeto a embalar.
- 7.-Extraemos el valor del mínimo para esa curva (en nuestro caso 49G en C).
- 8.-Añadimos un 10%, coeficiente de seguridad, a ese valor (54G), recta DE en la figura.
- 9.-Suponiendo que estos dos puntos (D y E) estén bajo la línea horizontal AB, trazar perpendiculares que pasen por ellos y corten al eje X. Leer los puntos de corte (en nuestro caso 0.032Kgf/cm² y 0.068Kgf/cm²).
- Si D y E están sobre AB, trazar las perpendiculares desde AB.

Estos son los valores del rango de esfuerzos estáticos entre los cuales nuestro embalaje funcionará efectivamente.

10.-Calcular el área de contacto entre el objeto y la espuma. Para ello se divide el peso del objeto entre el esfuerzo estático.

Recordemos finalmente que :

$$\sigma = \frac{P}{S}$$

donde,  $\sigma$  es el esfuerzo estático, P es el peso del objeto y S es la superficie efectiva de contacto.

En el caso del ejemplo, las áreas están en el intervalo:

$$\frac{10}{0.032} = 312cm^2$$

$$\frac{10}{0.068} = 147cm^2$$

La disposición óptima corresponderá al mínimo de la curva (C), pero un embalaje más económico se obtiene diseñándolo para el máximo esfuerzo estático (punto E).

11.-Repetir para cada cara del objeto embalado.

# Apartado 4º: ESTABILIDAD DEL EMBALAJE:

En algunos diseños de embalajes, puede ser conveniente subdividir el área de contacto efectivo en pequeñas almohadillas o tiras, en puntos estratégicos o alrededor del objeto.

Al dividir el área, las subdivisiones son más largas en relación con su anchura y espesor, y podemos tener pandeo. Para evitar esto, es necesario que el espesor no sea mayor que dos veces la anchura o la longitud.

# Apartado 4º: Factores adicionales que se deben considerar:

La fluencia en compresión de un material utilizado como embalaje (espuma en nuestro caso), experimentalmente dará lugar a una pérdida de espesor del mismo cuando lo sometemos a una carga estática determinada, durante un largo período de tiempo. Este efecto depende de manera importante de la temperatura, y ello en un diseño exigente debe ser tenido en cuenta. Por esta razón, se debe tener en cuenta que el material que utilicemos para nuestro embalaje retenga sus propiedades de amortiguamiento dentro del rango de temperaturas en el que vaya a ser utilizado.

Por otra parte en el proceso de transporte sobre los objetos embalados están actuando una gran variedad de fuentes de vibraciones mecánicas de diferentes frecuencias. La protección contra los efectos de estas vibraciones es muy importante para algunos objetos delicados. Por esta razón, los materiales utilizados deberían presentar tanto buenas características de absorción de energía en impacto plano, como en la absorción de vibraciones mecánicas. En la tabla 7.3. se recogen datos relativos a los rangos de frecuencia típicos de los diferentes medios de transporte

TIPO DE TRANSPORTE	RANGO DE FRECUENCIAS
Carretera	3-350Hz
Tren	2-1000Hz
Barco	2-33Hz
Avión	20-1000Hz

Tabla 7.3: Típicas frecuencias de vibración:

# 7.2.2 Resultados Experimentales

# 7.2.2.1. Curvas de amortiguamiento.

Veamos como ejemplo de construcción de curvas de amortiguamiento, éstas obtenidas experimentalmente para varias espumas de polietileno (PE) y de un copolímero de etileno y acetato de vinilo (CO), con diferentes grados de expansión. El procedimiento experimental utilizado se recoge en el capítulo cuarto.

En la tabla 7.4 se recogen los valores numéricos para el material PE15 en el primer impacto (el resto de resultados se incluyen en las tablas del apéndice II de esta memoria)

Esfuerzo	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	Promedio	desviación
estático					
Kpa					
2.526	80.35	85.35	79.41	81.7	3.19
3.978	49.95	50.23	52.17	50.78	1.21
6	41.96	41.31	41.11	41.46	0.44
7.937	36.12	38.03	38.11	37.42	1.12
10.986	41.92	43.12	37.20	40.74	3.13
14.11	47.80	49.36	49.31	48.82	0.88

Tabla 7.4. Resultados numéricos de los ensayos de impacto para la espuma PE15.

#### **DIAGRAMA DE AMORTIGUAMIENTO Pe 15**

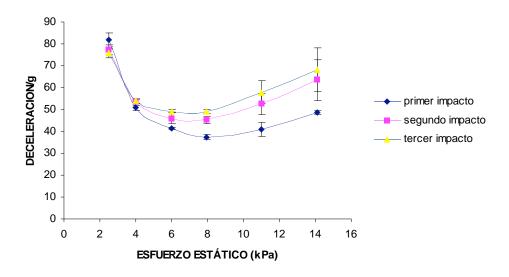


Figura 7.2. Desaceleración como función del número de impacto para la espuma PE15

En la figura 7.2. se han representado dichos resultados para el primer, segundo y tercer impacto para el material PE15 utilizando muestras con un espesor de 33 mm y una altura de caída teórica de 45cm; el tiempo entre impactos fue de 2 minutos. Los resultados obtenidos son característicos de este tipo de materiales celulares y lo presentaron todas las muestras bajo estudio. Se pueden destacar las siguientes tendencias.

i. La forma de las curvas es parabólica, presentando un valor mínimo a un esfuerzo estático dado, que es la zona de comportamiento óptimo del material en cuestión.

Es posible dar una base física sencilla que justifique la forma de la curva de amortiguamiento. 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 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. 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

hasta tocar con la superficie sobre la cual está apoyada la espuma y el objeto experimentará una alta desaceleración y un consecuente daño (lado derecho de la

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

curva en la figura) [14].

ii. El comportamiento del material en los distintos impactos repetimos varía, observándose unos menores valores de la desaceleración para el primer impacto. Este resultado es muy claro a elevados esfuerzos, mientras que para esfuerzos bajos el comportamiento no es tan sensible al número de impacto.

Este comportamiento es también una característica de este tipo de materiales, que una vez se han deformado por encima del esfuerzo de colapso necesitan tiempos más largos de 2 minutos para recuperar sus propiedades iniciales.

La figuras 7.3-7.9 recogen el mismo tipo de resultados para el resto de bloques analizados. Una observación cualitativa de los mismos indica las siguientes tendencias.

- i. La zona de comportamiento óptimo se desplaza a más bajos esfuerzos cuanto menor es la densidad de las espumas. Esto se puede observar para las espumas PE30 o CO30 para las cuales el mínimo de la curva apenas se llega a alcanzar en el rango de esfuerzos utilizado.
- Las diferencias entre primer, segundo y tercer impacto se reducen para las muestras basadas en el copolímero CO30 y CO20 y también para la espuma no reticulada COPEX.
- iii. La espuma PE20N tiene una zona de comportamiento óptimo muy amplia, el mínimo de la curva se extiende a lo largo de un amplio rango de esfuerzos, así

como valores de la desaceleración muy bajo en este zona óptima; esto dos resultados la hacen especialmente indicada para aplicaciones en embalaje.

Estas tendencias las analizaremos sistemáticamente en el aparatado siguiente.

#### DIAGRAMA DE AMORTIGUAMIENTO Pe 20

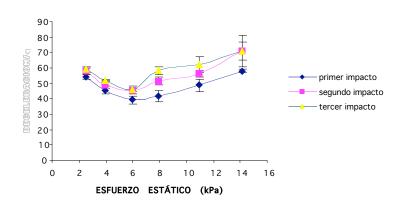


Figura 7.3. Desaceleración como función del número de impacto para la espuma PE20

# DIAGRAMA DE AMORTIGUAMIENTO Pe 30

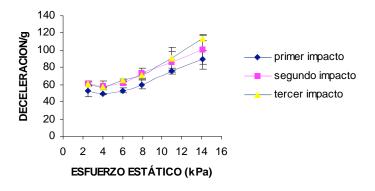


Figura 7.4. Desaceleración como función del número de impacto para la espuma PE30

#### DIAGRAMA DE AMORTIGUAMIENTO Copex

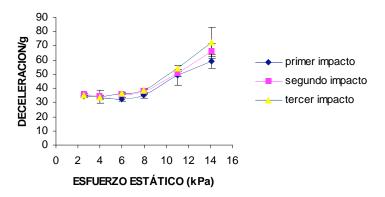


Figura 7.5. Desaceleración como función del número de impacto para la espuma COPEX

#### **DIAGRAMA DE AMORTIGUAMIENTO Co 30**

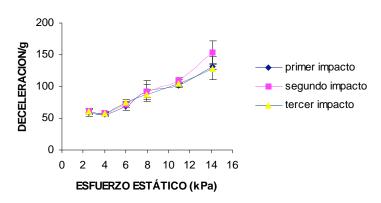


Figura 7.6. Desaceleración como función del número de impacto para la espuma CO30

#### DIAGRAMA DE AMORTIGUAMIENTO Co 20

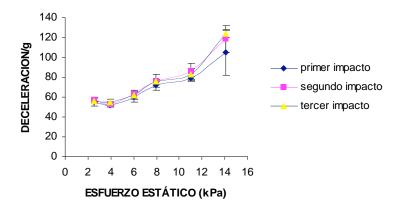


Figura 7.7. Desaceleración como función del número de impacto para la espuma CO20

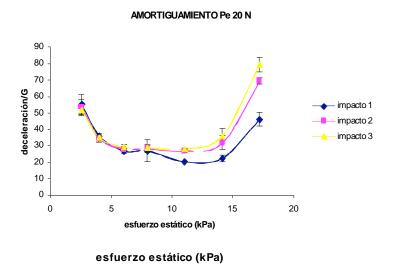


Figura 7.8. Desaceleración como función del número de impacto para la espuma PE20N

# DIAGRAMA DE AMORTIGUAMIENTO Pe 40

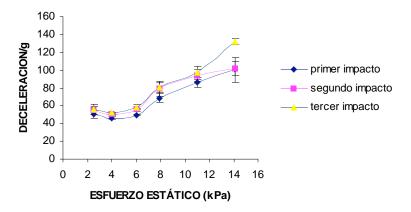


Figura 7.9. Desaceleración como función del esfuerzo estático para la espuma PE40.

# 7.2.2.2. Análisis de la zona de respuesta óptima en las curvas de amortiguamiento.

La caracterización de una espuma desde el punto de vista de su diagrama de amortiguamiento se puede realizar en términos de tres magnitudes básicas. Estas son:

- a) La zona óptima de trabajo, medida a través del esfuerzo para el cual la desaceleración alcanza el valor mínimo
- b) El valor de la desaceleración mínima.
- c) La dependencia de esta desaceleración con el número de impacto.

En la figura 7.10 se ha representado los datos para la zona óptima de trabajo en función de la densidad de las espumas PE y CO.

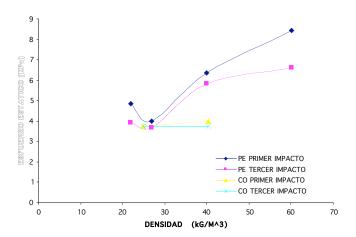


Figura 7.10. Zona óptima de trabajo para espumas PE y CO

Del análisis de dicha figura podemos extraer que:

- i. La zona óptima de esfuerzos estáticos se desplaza hacía esfuerzos más elevados conforme la densidad crece.
- ii. Para el primer impacto las espumas PE presentan valores más altos de la zona de esfuerzo estático que las espumas CO.
- iii. Las diferencias entre el primer impacto y el tercero son claramente mayores para las espumas PE.

Los valores numéricos para las desaceleraciones mínimas se recogen en la figura 7.11.

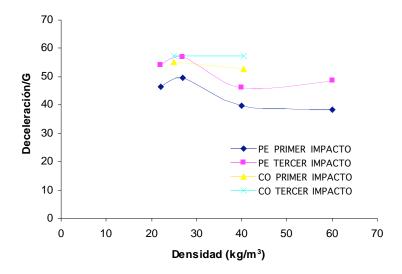


Figura 7.11. Desaceleración mínima para espumas PE y CO

De nuevo se observa como el comportamiento en el primer impacto difiere claramente del observado en el tercero para las espumas PE, mientras que las respuesta de las espumas CO no se ve tan alterado por este hecho. Otro resultado interesante indica que las espumas de mayor densidad presentan valores ligeramente inferiores de las desaceleraciones; esto indica que estos materiales son más efectivos a la hora de absorber energía cuando trabajan en condiciones óptimas.

Por último, el cambio en las propiedades como función del numero de impacto se ha evaluado a través de las diferencias porcentuales entre los valores de la desaceleración mínima entre el primer y tercer impacto (tabla 7.5). Se observan las tendencias que ya se han citado en los párrafos anteriores; para las espumas CO el efecto del número de impacto es inferior que el que se produce en las espumas PE.

ESPUMA	% DE DIFERENCIA
PE 15	20.6
PE 20	13.8
PE 30	13.3
PE 40	14.0
CO 20	4.3
CO 30	0.0

Tabla 7.5. Diferencias porcentuales entre los valores de la desaceleración mínima entre primer y tercer impacto para espumas PE y CO.

# 7.2.2.2. Absorción de energía.

La capacidad de absorción de energía en impacto plano de cada uno de las espumas bajo estudio se puede caracterizar de varias formas. Ya hemos estudiado una de ellas, que es la construcción y análisis de las curvas de amortiguamiento para el material en cuestión.

Otra es calcular directamente la energía que absorbe el material en un impacto, parte de la cual es será energía elástica almacenada, otra será energía transmitida a través de la muestra y otra parte será energía disipada durante el mismo.

La energía incidente es:

$$E = \frac{1}{2}Mv^2$$

donde: 
$$v = \sqrt{2gh}$$

Este tipo de análisis se puede realizar a través de gráficos deformación unitaria vs. fuerza transmitida. En la figura 7.12 se recogen estos datos para una espuma Pe 20 de 50mm de espesor, curva correspondiente a un primer impacto desde una altura de caída de 45 cm, y un esfuerzo estático de 17.126 kPa.

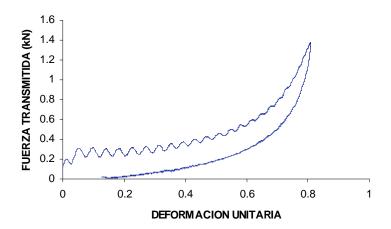


Figura 7.12. Fuerza trasmitida como función de la deformación unitaria para la espuma PE20N de 50mm de espesor; curva correspondiente a un primer impacto desde una altura de caída de 45cm.

La respuesta del mismo material en el tercer impacto se ilustra en la figura 7.13.

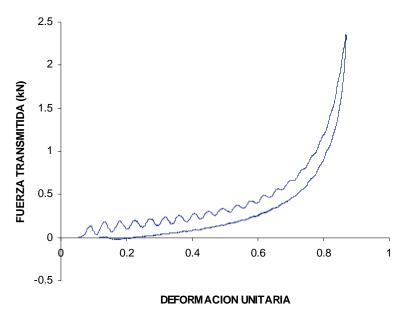


Figura 7.13. Fuerza trasmitida como función de la deformación unitaria para la espuma PE20N de 50mm de espesor; curva correspondiente a un tercer impacto desde una altura de caída de 45cm.

Parte de esta energía se almacena en forma de energía elástica que se recupera en el rebote:

Otra forma de calcular la energía absorbida por la espuma durante el impacto es estudiar el área de la gráfica esfuerzo vs. deformación unitaria durante el impacto.

Un análisis sistemático de este tipo sería una alternativa interesante al expuesto en el apartado anterior, y a este tratamiento s ele denomina "diagramas de absorción de energía". Así por ejemplo lo proponen por Gibson y Ahsby<sup>17</sup>. Nuestro grupo lo ha utilizado en ocasiones para caracterizar otros materiales<sup>18</sup> Sin embargo, el esquema utilizado en la industria del embalado es el expuesto en el apartado anterior y por esta razón limitaremos este trabajo al estudio ya expuesto en términos de las curvas de amortiguamiento.

# Apéndice: tablas

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	$\sigma$
Кра					
2.526	80.35	85.35	79.41	81.7	3.19
3.978	49.95	50.23	52.17	50.78	1.21
6	41.96	41.31	41.11	41.46	0.44
7.937	36.12	38.03	38.11	37.42	1.12
10.986	41.92	43.12	37.20	40.74	3.13
14.11	47.80	49.36	49.31	48.82	0.88

Tabla 1. Pe 15 en primer impacto, para una altura de caída teórica de 45cm y un espesor de las muestras de 29mm:

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	σ
Кра					$\mathcal{O}_n$
2.526	76.39	75.42	80.04	77.28	2.43
3.978	52.56	53.47	54.54	53.52	0.99
6	44.76	48.95	44.44	46.05	2.51
7.937	47.22	44.89	43.98	45.36	1.67
10.986	57.09	52.85	47.68	52.54	4.71
14.11	59.73	56.54	74.13	63.46	9.37

Tabla 2. Pe 15 en segundo impacto, para una altura de caída teórica de 45cm y un espesor de las muestras de 29mm:

Esfuerzo estático Kpa	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	$\sigma_n$
2.526	77.76	73.82	75.70	75.76	1.97
3.978	53.28	53.37	55.20	53.95	1.08
6	48.57	50.21	49.07	49.28	0.84
7.937	48.60	50.06	48.75	49.13	0.803
10.986	53.50	63.88	56.34	57.90	5.36
14.11	61.31	63.38	79.86	68.18	10.16

Tabla 3. Pe 15 en tercer impacto, para una altura de caída teórica de 45cm y un espesor de las muestras de 29mm:

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	$\sigma_{\cdot \cdot}$
KPa					$\mathcal{O}_n$
2.526	53.58	56.19	53.00	54.25	1.70
3.978	47.37	46.80	42.55	45.57	2.63
6	37.74	42.24	37.73	39.23	2.60
7.937	46.15	39.88	39.30	41.77	3.79
10.986	44.13	50.37	51.49	48.66	3.96
14.11	59.65	58.04	56.80	58.16	1.42

Tabla 4. Pe 20, primer impacto, para muestras con un espesor de 33 mm y una altura de caída teórica de 45cm:

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	σ
KPa					$\sigma_n$
2.526	58.17	59.36	55.05	57.52	2.22
3.978	51.38	50.56	47.63	49.85	1.97
6	44.26	43.94	46.87	45.02	1.60
7.937	54.44	48.71	51.57	51.57	2.86
10.986	55.37	54.57	58.94	56.29	2.32
14.11	77.70	75.60	59.27	70.85	10.09

Tabla 5. Pe 20 segundo impacto, para muestras con un espesor de 33 mm y una altura de caída teórica de 45cm:

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	σ
KPa					$\mathcal{O}_n$
2.526	60.29	59.31	57.15	58.92	1.61
3.978	52.58	52.51	51.70	52.26	0.49
6	47.01	47.53	44.19	46.24	1.79
7.937	59.89	59.54	55.35	58.26	2.52
10.986	67.61	58.25	60.75	62.20	4.84
14.11	69.90	65.65	77.26	70.93	5.87

Tabla 6. Pe 20 tercer impacto, para muestras con un espesor de 33 mm y una altura de caída teórica de 45cm:

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	$\sigma_n$
KPa					$\mathcal{O}_n$
2.526	59.31	49.71	47.95	52.27	6.17
3.978	49.95	48.16	48.32	48.81	0.99
6	54.62	49.78	55.14	53.18	2.95
7.937	64.44	61.13	54.54	60.03	5.04
10.986	76.45	75.23	74.64	75.44	0.92
14.11	76.51	96.85	94.11	89.15	11.03

Tabla 7. Pe 30 en primer impacto, para una altura de caída teórica de 45 cm y unas muestras de 29mm de espesor

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	σ
KPa					$\sigma_{n}$
2.526	61.98	58.81	62.15	60.98	1.88
3.978	65.03	56.01	55.05	58.69	5.05
6	63.53	63.96	59.60	62.36	2.40
7.937	79.27	71.84	67.94	73.01	5.75
10.986	75.46	100.51	81.39	85.78	13.09
14.11	109.72	111.58	80.76	100.68	17.28

Tabla 8. Pe 30 en segundo impacto, para una altura de caída teórica de 45 cm y unas muestras de 29mm de espesor

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	$\sigma_{n}$
KPa					$\mathcal{O}_n$
2.526	63.73	58.00	61.94	61.22	2.93
3.978	57.72	57.07	56.49	57.09	0.61
6	66.54	65.57	63.18	65.09	1.72
7.937	67.97	75.46	69.34	70.92	3.98
10.986	100.50	95.10	77.96	91.18	11.76
14.11	111.11	116.19	114.68	114.00	2.60

Tabla 9. Pe 30 en tercer impacto, para una altura de caída teórica de 45 cm y unas muestras de 29mm de espesor

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	$\sigma_{_{n}}$
KPa					$\mathcal{O}_n$
2.526	55.66	49.38	46.05	50.36	4.88
3.978	47.85	45.78	45.57	46.39	1.27
6	49.33	48.93	50.52	49.59	0.82
7.937	74.36	67.71	63.78	68.61	5.34
10.986	85.53	91.50	80.11	85.71	5.69
14.11	86.37	114.93	99.35	100.23	14.32

Tabla 10. Pe 40, en primer impacto, para una altura de caída de 45 cm y un espesor de muestra de 30 mm.

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	σ
KPa					$\bigcup_{n}$
2.526	59.93	54.79	51.13	55.28	4.42
3.978	49.90	50.63	49.91	50.14	0.41
6	55.24	54.03	57.54	55.60	1.78
7.937	88.51	75.73	72.90	79.04	8.31
10.986	98.44	96.49	86.32	93.75	6.50
14.11	104.50	92.74	107.61	101.61	7.84

Tabla 11. Pe 40, en segundo impacto, para una altura de caída de 45 cm y un espesor de muestra de 30 mm.

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	$\sigma_{\cdot \cdot}$
KPa					$\bigcup_{n}$
2.526	61.89	50.75	54.51	55.71	5.66
3.978	52.21	51.90	52.74	52.28	0.42
6	56.37	61.35	57.59	58.43	2.59
7.937	86.74	78.60	76.51	80.61	5.40
10.986	104.46	90.27	96.44	97.05	7.11
14.11	133.64	134.03	128.13	131.93	3.30

Tabla 12. Pe 40, en tercer impacto, para una altura de caída de 45 cm y un espesor de muestra de 30 mm.

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	σ
kPa					$\mathcal{O}_n$
2.526	35.28	34.91	33.86	34.68	0.73
3.978	38.93	32.34	30.87	34.04	4.29
6	31.27	33.64	31.50	32.13	1.30
7.937	33.22	37.69	34.33	35.08	2.32
10.986	44.58	57.58	45.82	49.32	7.17
14.11	57.55	55.09	64.54	59.06	4.90

Tabla 13. Copex, polietileno no reticulado, en primer impacto con una altura de caída teórica de 45cm y un espesor de las muestras de 50mm.

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	$\sigma_{\cdot \cdot}$
kPa					$\mathcal{O}_n$
2.526	35.48	36.29	35.73	35.83	0.41
3.978	34.59	35.03	33.14	34.25	0.98
6	36.02	37.10	33.61	35.57	1.78
7.937	37.60	39.65	35.95	37.73	1.85
10.986	51.84	47.92	52.85	50.87	2.60
14.11	64.50	62.38	72.39	66.42	5.27

Tabla 14. Copex, polietileno no reticulado, en segundo impacto con una altura de caída teórica de 45cm y un espesor de las muestras de 50mm.

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	$\sigma_n$
kPa					$\bigcup_{n}$
2.526	33.99	35.32	36.31	35.20	1.16
3.978	35.24	33.36	32.65	33.75	1.33
6	37.12	36.68	35.46	36.42	0.86
7.937	36.67	39.48	39.17	38.44	1.54
10.986	53.04	52.86	56.78	54.22	2.21
14.11	68.50	65.50	84.18	72.72	10.03

Tabla 15. Copex, polietileno no reticulado, en tercer impacto con una altura de caída teórica de 45cm y un espesor de las muestras de 50mm.

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	σ
KPa					$\mathcal{O}_n$
2.526	51.00	62.22	53.20	55.47	5.94
3.978	34.39	36.98	37.22	36.19	1.57
6	27.08	28.31	25	26.79	1.67
7.937	34.49	24.68	22.06	27.07	6.55
10.986	20.66	20.37	20.31	20.44	0.18
14.11	20.31	24.38	22.84	22.51	2.05
17.167	41.54	48.79	48.50	46.27	4.10

Tabla 16. Pe 20 N primer impacto, con una altura de caída teórica de 45cm y un espesor de las muestras de 50mm.

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	$\sigma$
KPa					$\mathcal{O}_n$
2.526	58.97	51.92	50.21	53.70	4.64
3.978	33.82	32.86	37.04	34.57	2.19
6	27.82	28.84	27.90	28.18	0.56
7.937	30.88	27.83	26.00	28.23	2.46
10.986	28.05	26.43	26.30	26.92	0.97
14.11	27.81	35.81	31.92	31.84	4.00
17.167	68.01	68.60	72.06	69.55	2.18

Tabla 17. Pe 20 N segundo impacto, con una altura de caída teórica de 45cm y un espesor de las muestras de 50mm.

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	σ
KPa					$\sigma_n$
2.526	49.59	55.75	50.26	51.86	3.38
3.978	34.60	33.97	36.50	35.02	1.31
6	29.84	30.18	27.94	29.32	1.21
7.937	28.97	29.98	27.34	28.76	1.33
10.986	28.34	28.17	27.90	28.13	0.22
14.11	31.76	40.77	35.72	36.08	4.51
17.167	74.90	80.09	83.65	79.54	4.40

Tabla 18. Pe 20 N tercer impacto, con una altura de caída teórica de 45cm y un espesor de las muestras de 50mm.

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	$\sigma_{n}$
kPa					$\mathcal{O}_n$
2.526	58.91	51.44	54.04	54.79	3.79
3.978	53.82	51.60	50.59	52.00	1.65
6	64.86	54.42	60.96	60.08	5.27
7.937	76.11	71.61	67.52	71.74	4.29
10.986	77.86	76.57	81.42	78.61	2.51
14.11	121.67	112.65	79.56	104.62	22.17

Tabla 19. Co 20 primer impacto, para una altura de caída de 45 cm y un espesor de muestra de 30 mm:

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	σ
kPa					$\sigma_n$
2.526	59.81	58.29	53.44	57.18	3.32
3.978	55.08	51.87	51.72	52.89	1.89
6	67.43	62.85	57.80	62.69	4.81
7.937	78.43	73.71	75.16	75.76	2.41
10.986	91.96	76.77	89.20	85.97	8.09
14.11	120.90	103.94	131.01	118.61	13.67

Tabla 20. Co 20 segundo impacto, para una altura de caída de 45 cm y un espesor de muestra de 30 mm:

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	σ
kPa					$\mathcal{O}_n$
2.526	56.27	55.86	55.59	55.90	0.34
3.978	57.43	51.35	55.74	54.84	3.13
6	63.42	57.43	65.50	62.11	4.18
7.937	81.91	77.20	69.16	76.09	6.44
10.986	86.51	76.50	87.37	83.46	6.04
14.11	122.37	128.79	121.46	124.20	3.99

Tabla 21. Co 20 tercer impacto, para una altura de caída de 45 cm y un espesor de muestra de 30 mm:

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	$\sigma_{n}$
kPa					$\mathcal{O}_n$
2.526	67.37	56.94	55.89	60.06	6.34
3.978	59.68	52.29	58.13	56.70	3.89
6	65.26	75.71	65.15	68.70	6.06
7.937	111.17	88.26	78.46	92.63	16.78
10.986	100.2	104.46	101.60	102.08	2.17
14.11	133.32	135.32	126.40	131.68	4.68

Tabla 22. Co 30 primer impacto para una altura de caída de 45 cm y un espesor de muestra de 31 mm.

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	σ
kPa					$\sigma_n$
2.526	66.72	57.44	60.41	61.52	4.74
3.978	60.11	55.16	56.86	57.37	2.51
6	67.33	76.70	71.54	71.85	4.69
7.937	104.11	82.68	91.64	92.81	10.76
10.986	111.3	113.81	105.35	110.15	4.34
14.11	166.05	161.36	132.12	153.17	18.38

Tabla 23. Co 30 segundo impacto para una altura de caída de 45 cm y un espesor de muestra de 31 mm.

Esfuerzo estático	Deceleración/G	Deceleración/G	Deceleración/G	promedio	$\sigma_{n}$
kPa					n
2.526	64.98	60.15	58.03	61.05	3.05
3.978	57.71	59.66	57.32	58.23	1.25
6	74.07	80.72	70.85	75.21	5.03
7.937	93.89	79.57	89.85	87.77	7.38
10.986	96.81	107.37	107.87	104.01	6.24
14.11	108.47	141.63	136.01	128.76	17.74

Tabla 24. Co 30 tercer impacto para una altura de caída de 45 cm y un espesor de muestra de 31 mm.

#### 7.3. ENSAYOS DE INDENTACION

#### 7.3.1 Introducción.

Como ya se señaló en el capítulo cuarto, se da el nombre de indentación a toda modificación de la forma regular normal de la superficie de un material que aparece como consecuencia de una acción externa estandarizada<sup>19</sup>.

En el caso que nos ocupa, se intenta caracterizar la respuesta de los materiales bajo estudio, en ensayos de resistencia a la indentación forzada externa.

Experimentalmente, se utilizará un conjunto impactador con un cabezal de impacto esférico, de pequeño radio (6.35 mm en nuestro caso), de manera que la zona de contacto impactador-muestra, sea pequeña en relación a la superficie total de la misma.

Como ya hicimos notar en la introducción al apéndice teórico del capítulo cuarto, por una parte la superficie de contacto (de carga), tenía que ser pequeña<sup>20</sup>, de manera que la zona inmediatamente próxima a la zona de carga no se viera afectada por las condiciones que imponen los límites del cuerpo<sup>21</sup>, y por otra buscamos deformaciones pequeñas, de manera que sea válida la suposición de que trabajamos dentro de la zona de respuesta predominantemente elástica del material<sup>22</sup>.

# 7.3.2. Aplicaciones

En el apartado (7.2) veíamos que una de las principales aplicaciones industriales de las espumas de poliolefinas es la del embalaje<sup>23</sup>, y en este mismo apartado caracterizábamos la capacidad de absorción de energía en impacto plano para una serie de espumas poliméricas. Es necesario también, para el correcto diseño de los embalajes, caracterizar la capacidad de absorción de energía de impacto en

indentación. Este tipo de impacto es prioritario en choques en las esquinas, o zonas agudas de los objetos embalados con el material amortiguador.

Si en el diseño de un embalaje cubrimos las fases descritas en el capítulo cuarto, pero nos olvidamos de garantizar que la espuma que utilicemos se comporte de manera adecuada frente a indentaciones, es muy posible que el objeto embalado sufra daños durante el transporte.

La primera barrera frente a las indentaciones en un embalaje tipo es la cubierta rígida exterior, que podrá ser de cartón, madera, plástico o metálica, y que protegerá al objeto de acciones externas.

En el caso de desplazamientos del propio objeto embalado dentro del recipiente, una primera forma de atenuar las indentaciones es aumentar el espesor en las zonas agudas, esquinas, salientes, etc. de manera que en esas zonas especialmente expuestas, el material amortiguador tenga una mayor capacidad de absorción de energía<sup>24</sup>.

No debemos olvidar que la capacidad de absorción de energía, por unidad de volumen, para una espuma polimérica, es en primera aproximación constante, de manera que, si aumentamos el espesor de una espuma en una zona determinada, manteniendo el área de contacto impactador-muestra constante, aumentaremos consecuentemente su volumen, y por lo tanto la cantidad de energía que es capaz de absorber

Las espumas poliméricas presentan diferentes mecanismos microscópicos de absorción de energía, que se activan, para un impacto determinado, en función de la deformación y de la velocidad de deformación.

Según en qué zona de comportamiento mecánico estemos, podremos tener un comportamiento aproximadamente elástico, viscoelástico lineal o no lineal, plástico o viscoplástico<sup>25</sup> etc.

Por tanto, debemos ser cautelosos a la hora de extrapolar la respuesta mecánica de las espumas de poliolefinas, obtenida para ensayos de impacto o indentación con bajas deformaciones, o bajas velocidades de solicitación, a otras condiciones en las que el material se ve sometido a deformaciones medias o elevadas, o a grandes velocidades de solicitación.

En última instancia, deberíamos caracterizar, tanto en impacto plano como en indentación, la respuesta mecánica de la espuma en las condiciones de servicio, estimando, previamente, los valores límites esperados para la deformación, la velocidad de solicitación, el esfuerzo estático.

En cualquier caso, tendremos que comprobar que el material que utilicemos se comporte correctamente no sólo frente a vibraciones, impacto plano y otros factores ya citados en el capítulo cuarto, sino también frente a indentaciones.

El parámetro que utilizaremos para cuantificar el comportamiento frente a indentaciones de las espumas poliméricas utilizadas en nuestro estudio será el módulo de elasticidad característico de la indentación.

# 7.3.3. Determinación del módulo de elasticidad mediante ensayos de indentación.

En el apéndice teórico a la tesis se verá que la fuerza de contacto entre el indentador y la muestra se podía escribir como<sup>26,27,28</sup>:

$$F = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{R_2}}{\pi (k_1 + k_2)} \alpha^{\frac{3}{2}}$$
 (1)

donde:

$$k_1 = \frac{1 - v_1^2}{\pi E_1}$$
 ;  $k_2 = \frac{1 - v_2^2}{\pi E_2}$ 

 $R_{\mathrm{2}}$  es el radio del indentador

 ${\cal F}\$ es la fuerza de contacto entre los cuerpos.

lpha es la distancia entre los centros de masas (indentador y muestra) a partir del instante en que comienza el contacto.

 $\nu$  es el módulo de Poisson

E es el módulo de Young

Los subíndices 1 y 2 corresponden respectivamente a la muestra y al indentador.

En nuestro caso, parece razonable suponer que podemos aproximar a cero la deformación del indentador, con lo que  $\alpha$ , que es la distancia entre los centros de masas, del indentador y la muestra, a partir del instante en que comienza el contacto<sup>29</sup>, es por lo tanto la deformación instantánea de la muestra.

Como ejemplo del procedimiento de calculo utilizado en nuestro estudio veamos la representación gráfica de la deformación en función del tiempo (figura 1), recogida por el transductor de posición, en un ensayo de indentación sobre una espuma de polietileno de grado de expansión 15, Pe 15. El espesor de la espuma es de 30.5 mm, y la muestra presenta una sección de impacto de  $40mm \times 40mm$ . La densidad promedio de la plancha utilizada es de  $60.083 Kg/m^3$ .

Se aprecia, y esto será una constante a lo largo de los ensayos de indentación sobre nuestras muestras, que en las zonas de carga y descarga el material presenta diferentes comportamientos.

En la parte inicial de la zona de carga, tanto la pendiente instantánea como el valor promedio de las pendientes en el entorno de un punto dado (para un valor del tiempo t determinado) son mayores en valor absoluto a su equivalente en la zona de descarga del material.

En la zona de deformaciones elevadas, (parte superior de la curva de deformación), existe una zona en la que la curva de deformación, para la carga y descarga del

material son aproximadamente simétricas con respecto de un eje vertical que pase por el punto de máxima deformación de la curva citada.

Otro aspecto interesante que refleja la curva anterior es el que los tiempos característicos de contacto entre el indentador y la muestra se sitúan en el entorno de los 30 ms,

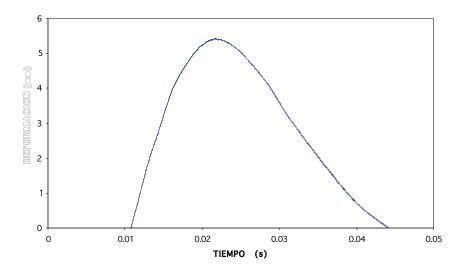


Figura 1: deformación instantánea en un ensayo de indentación sobre una espuma Pe 15.

De acuerdo a la ecuación (1) podemos escribir que

$$F = n\alpha^{3/2}$$

Es decir la fuerza de contacto entre los dos cuerpos es proporcional a la deformación elevada a (3/2). Así, es obvio que si representamos la fuerza frente a la deformación elevada a la (3/2), obtendremos una recta de pendiente igual a:

$$n = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{R_2}}{\pi \left(k_1 + k_2\right)}$$

La expresión anterior se puede simplificar considerando las propiedades del indentador, fabricado en acero, para ello tomamos los valores de rigidez, coeficiente de Poisson y módulo de elasticidad de este material<sup>30</sup>:

$$k_2 = 1.38 \times 10^{-12} \frac{m^2}{N}$$

$$v_2 \approx 0.3$$

$$E_2 = 2.1 \times 10^{11} \frac{N}{m^2}$$

Para las muestras bajo estudio, en el caso coeficiente de Poisson, podemos tomar en (1) el valor  $v_2 \approx 0.04$ , típico para espumas poliméricas<sup>31</sup>.

Con las consideraciones previas es razonable realizar las siguientes aproximaciones.

$$k_1 = \frac{1 - v^2}{\pi E_1} \approx \frac{1}{\pi E_1}$$

$$k_2 \approx 0$$

Con lo que para la expresión de la pendiente obtenemos:

$$n = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{R_2}}{\pi (k_1 + k_2)} \approx \frac{4E_1 \sqrt{R_2}}{3}$$

Y por lo tanto:

$$E_1 = \frac{3n}{4\sqrt{R_2}} \tag{2}$$

De manera que el módulo de elasticidad de la espuma bajo estudio será directamente proporcional a la pendiente de la recta que representa la fuerza de contacto frente a la deformación elevada a la 1.5. Esta pendiente se determinó en un rango de deformaciones entre el 2 y el 15%.

Nuestra evaluación del módulo de elasticidad, además de los valores de deformación reflejados en la figura 1, depende de los valores de fuerza registrados. En la figura 2 se recoge dicho registro como función del tiempo de ensayo para la espuma anterior PE15

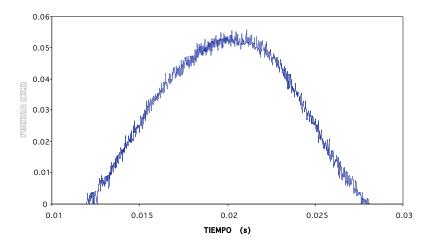


Figura 2: Fuerza transmitida en función del tiempo para un ensayo de indentación sobre una espuma Pe 15.

Un aspecto que es necesario considerar esta relacionado con la geometría de diseño del equipo de impacto utilizado (ver capítulo cuarto para una descripción detallada del mismo); dicha geometría hace que se detecte la fuerza transmitida (F<sub>t</sub>) a través de la muestra. Sin embargo la ecuación 1 se evalúa considerando la fuerza de contacto muestra-indentador (F<sub>c</sub>). Es por lo tanto necesario un análisis de las diferencias entre ambas fuerzas.

Parece razonable pensar que:

$$F_T < F_C$$

Para una energía incidente de:

$$E_{incidente} = \frac{1}{2}Mv^2$$

(donde M es la masa del conjunto impactador y v la velocidad de contacto). Parte de la energía incidente se almacenará en forma de energía potencial elástica, de manera que, en el punto en el que la deformación es máxima podremos escribir que:

$$E_p = \frac{1}{2}K\alpha^2$$

donde K es una cierta constante elástica, característica de cada tipo de material, y lpha es la máxima deformación.

Otra parte de la energía se disipará de forma irreversible, debido a mecanismos internos de disipación viscoelástica.

En el apéndice teórico, veremos que la fuerza de contacto entre el indentador y la muestra es la velocidad de destrucción del momento entre ambos<sup>32</sup>, de manera que:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{mM}{m+M}\dot{\alpha}\right) = -F_c$$

Es por lo tanto razonable asumir que de forma general, tendremos:

$$F_C = F_T + f\left(t, \alpha, \alpha, \alpha\right)$$

De manera que la diferencia entre la fuerza de contacto y la fuerza transmitida es una función de la deformación instantánea, de la velocidad de deformación y de la aceleración de deformación, y puede también, para un impacto dado, ser función explícita del tiempo.

Para determinar experimentalmente cómo varía la diferencia entre la fuerza de contacto y la fuerza transmitida se compararon los resultados, obtenidos con el sensor de carga transmitida, con datos de otra torre de impacto, tipo DARTVIS CEAST que registra fuerzas de contacto<sup>33</sup>, para energías incidentes similares y el mismo diámetro de indentador y para tres tipos de polietilenos de baja densidad LD15, LD24 y LD29, observándose los resultados de las figuras 3, 4 y 5.

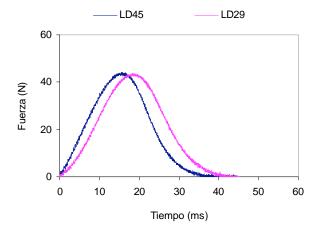


Figura 3: Fuerza de contacto indentador-muestra en el caso de espumas de polietileno de baja densidad LD 45 y LD 29.

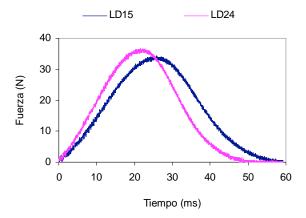


figura 4: Fuerza de contacto indentador-muestra en el caso de espumas de polietileno de baja densidad LD  $15~\mathrm{y}$  LD 24.

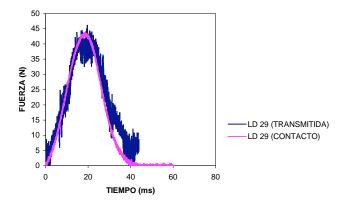


Figura 5: Comparativa entre la fuerza de contacto y la fuerza transmitida en las mismas condiciones de energía incidente y para el mismo diámetro del indentador para una espuma LD 29

Las figuras 3 y 4 ilustran las curvas experimentales obtenidas con la máquina de impacto CEAST y la curva 5 la comparativa, para uno de los materiales, de los resultados obtenidos con dicha máquina y la torre de impacto utilizada en este trabajo.

Se puede observar que en la parte inicial de la curva (del 2% al 15% de la deformación total):

$$|f| < |F_T| \Rightarrow F_C \approx F_T$$

$$\frac{dF_{C}}{d\alpha}y\frac{dF_{T}}{d\alpha}$$
 tienen el mismo signo.

De manera que, en primera aproximación, consideraremos que en la zona inicial de la deformación, concretamente del 2% al 15% de deformación, ambas fuerzas son aproximadamente iguales y por lo tanto la ecuación (2) es válida tomando ahora como n la pendiente de la parte inicial de la curva que representa la fuerza transmitida frente a la deformación elevada a la 1.5.

En la figura 6 se puede observar un ejemplo gráfico del ajuste de los datos experimentales de la ecuación 2 para una espuma de polietileno de grado de expansión 15, de densidad  $60.083 Kg \ / m^3$ .

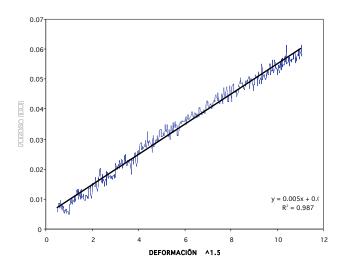


Figura 6: Ajuste lineal de la curva fuerza transmitida versus deformación elevada a la 1.5 del 2% al 15% de deformación para una espuma PE15

Representando la curva de fuerza transmitida en función de la deformación (elevada a la 1.5) para un impacto completo, vemos que en la zona de carga, la curva tiene un comportamiento aproximadamente lineal como supusimos, y es en la zona de descarga donde su comportamiento claramente no verifica esta suposición (figura 7).

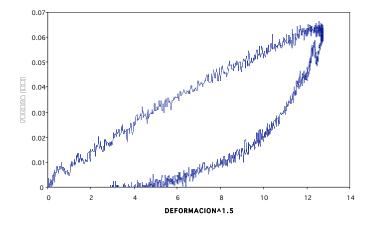


Figura 7: Fuerza transmitida en función de la deformación (elevada a la 1.5) para una espuma PE15 en un ensayo de indentación.

## 7.3.3.1. Homogeneidad de la plancha

A lo largo de los capítulos anteriores se ha visto que los procesos de entrecruzamiento y espumado<sup>34</sup> de las espumas de poliolefinas son causa de unas ciertas inhomogeneidades en la densidad del producto final.

La variación de un parámetro macroscópico, directamente medible como es la densidad a lo largo de la plancha, fue estudiada en el capítulo 5º y sus efectos sobre otras magnitudes como es la conductividad térmica fue estudiada en el capítulo 6º.

En el capítulo que nos ocupa estudiaremos el módulo de elasticidad en indentación. Para ello, y en primer lugar, caracterizaremos la variación de densidad a lo largo de las planchas que utilizaremos en los ensayos, que si bien son de los mismos materiales que se estudiaron previamente, esto es: Pe 15, Pe 20, Pe 30, Pe 40, Co 20 y Co 30, tienen una morfología, espesor y tamaño que vienen dictados por los ensayos a realizar.

El módulo de elasticidad en indentación dependerá probablemente de ciertas variables macroscópicas, bien sean internas o externas al material, como son la composición química, la densidad, el número de impacto, la velocidad de solicitación, la masa del conjunto impactador,...y de otras variables microscópicas internas, características del material, como son la fracción de masa en las aristas, la fracción de masa en las caras, la composición del polímero base y su grado de cristalinidad, la orientación selectiva de las cadenas poliméricas a lo largo de determinadas direcciones, la geometría de las celdas...

Debido a la complejidad que introducen esta multitud de factores y las relaciones cruzadas entre ellos nos centraremos en la composición química y en la densidad como principales factores en nuestro análisis.

Como ya se señaló en el capítulo de técnicas experimentales, en el caso de los ensayos de indentación, los bloques se dividen en planchas de 20 cm de ancho, 35 cm de largo, y espesores variables en torno a 30 mm. A su vez, estas planchas se dividen en 35 muestras de 40mm de anchura y 40 mm de longitud.

Recogeremos en este apartado los valores de la densidad en forma de tablas en las que cada celda representa el valor de densidad para cada una de las 35 muestras que componen una plancha.

Como ejemplo, veremos los datos numéricos y una representación gráfica para el caso de la homogeneidad de dos espumas de polietileno de grados respectivos de expansión 15 y 40. El resto de resultados numéricos para la densidad y el módulo de elasticidad en indentación se recogen en un apéndice al final del capítulo.

Veamos los valores de densidad para el Pe 15:

57.7076	58.1586	58.1004	57.8403	57.2832	57.4271	58.5942
59.0967	57.6965	57.6086	57.8310	58.4037	58.6319	59.0665
59.9232	60.2879	60.5821	60.5691	59.7141	60.7710	59.7627
60.123	61.4985	59.7766	61.1878	59.8716	60.9909	60.1543
63.4859	63.3536	63.3013	63.4997	64.2797	63.6072	62.7534

La densidad promedio a lo largo de la plancha de Pe 15 es de:  $60.083 Kg \ / \ m^3$ 

Con una desviación estándar de  $\sigma_{\scriptscriptstyle n}$  = 0.369 , que corresponde a un 0.61% del valor medio.

Tabla de densidades correspondiente al Pe 40:

21.8297	22.0628	21.7695	22.0422	21.8828	21.7128	21.7963
21.7968	22.3074	22.5957	22.2591	22.2414	21.8046	22.3257
22.1700	21.9296	22.6576	21.9140	21.9140	21.9238	21.9199
21.9257	21.9531	22.0195	21.9921	21.9746	21.9941	21.9843
22.0390	22.0234	22.0820	22.2209	22.0781	22.0175	22.0192

La densidad promedio a lo largo de la plancha de Pe 40 es de:  $22.033 Kg \ / \ m^3$ 

Con una desviación estándar de  $\sigma_{\scriptscriptstyle n}$  = 0.211, que corresponde a un 0.95% del valor medio.

Veamos ahora una representación correspondiente a la variación de densidad en la plancha de Pe 15:

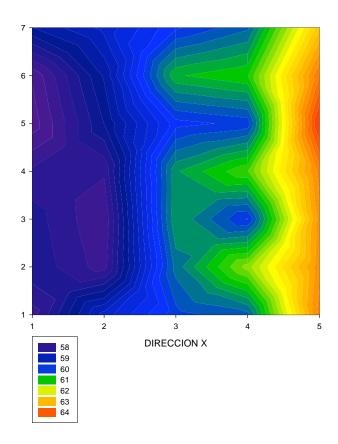


Figura 8: Variación de la densidad en Kg/m³ en una plancha de Pe 15.

Se aprecia en la figura, una tendencia de la densidad a crecer a medida que nos movemos hacia valores de X crecientes.

Esto es característico de los límites del bloque. Como se vio en el capítulo 5º, la densidad es ligeramente mayor en las zonas exteriores del bloque con respecto de las interiores.

Se observó repetidamente a lo largo de nuestro estudio, distintos comportamientos en relación con la relajación interna de tensiones, características del equilibrio interno del material.

Macroscópicamente medimos estos comportamientos diferenciales, propios de diferentes zonas del bloque de espuma, a través del coeficiente de dilatación, propiedades a bajas velocidades de deformación, propiedades térmicas, e incluso a través de la medida de la variación del espesor de las muestras cortadas homogéneamente de diferentes zonas del bloque.

Veremos si esta variación de la densidad dentro del bloque afecta apreciablemente a las propiedades mecánicas estudiadas en este apartado, o si queda enmascarada por otros factores, o por la misma dispersión de los resultados de los ensayos.

Veamos ahora una representación correspondiente a la variación de densidad a lo largo de una plancha de Pe 40:

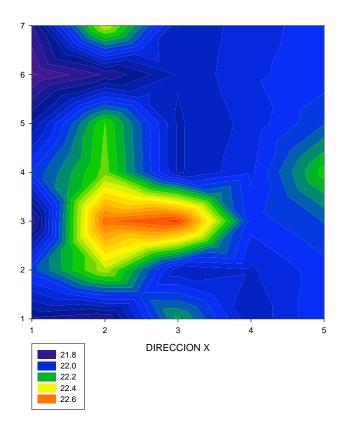


Figura 9: Variación de la densidad en Kg/m³ en una plancha de Pe 40.

En la plancha estudiada, cuya composición es polietileno de grado de expansión 40, se aprecia una zona muy localizada de mayor densidad, cuyo origen no está claro.

Este puede estar en la fase de producción, y puede ser tanto químico (menor concentración local de agente espumante o mayor de agente entrecruzante) como físico (distribuciones de temperatura irregulares en la fase de producción que puedan afectar a la velocidad de las reacciones, o a la distribución de tensiones en el equilibrio). En cualquier caso, nuestro estudio no aborda las causas de estas inhomogeneidades.

## 7.3.3.2 Módulo de elasticidad en indentación

En el apartado 7.3.2 se vio que el factor que se utiliza para cuantificar el comportamiento frente a indentaciones para el caso de las espumas poliméricas es el módulo de elasticidad en indentación.

Por otra parte, en el apartado anterior vimos la homogeneidad en la densidad de la plancha, para el caso de dos espumas de polietileno de grados de expansión respectivos 15 y 40.

Veamos ahora los resultados de la evaluación del módulo en indentación para las espumas anteriores Pe 15 y Pe 40, de manera que intentaremos correlacionar las variaciones de este parámetro con las variaciones de densidad, calculadas y representadas gráficamente en el apartado anterior, suponiendo que los efectos de éstas no queden enmascarados por otras variables.

De nuevo presentaremos los resultados en tablas, de manera que el valor numérico que contiene cada una de las celdas, sea el módulo de elasticidad en indentación correspondiente a cada una de las 35 muestras en las que dividimos la plancha.

Módulo de elasticidad en indentación para el Pe 15:

1.3585	1.5499	1.4842	1.4345	1.4522	1.4884	1.5343
1.4794	1.4396	1.4994	1.4636	1.5456	1.5086	1.4594
1.4173	1.4682	1.4242	1.4153	1.4974	1.5044	1.4907
1.3031	1.4206	1.4240	1.5108	1.4948	1.5108	1.4596
1.3906	1.2349	1.4013	1.4945	1.5261	1.6722	1.5877

Valor promedio a lo largo de la plancha:  $\overline{E}$  = 1.467MPa, con una desviación estándar de  $\sigma_n$  = 0.077, que corresponde con un 5.24 % del valor promedio.

Módulo de elasticidad en indentación (en MPa) para el Pe 40:

0.4400	0.3850	0.4460	0.4888	0.5042	0.4180	0.4479
0.4302	0.4829	0.4463	0.4427	0.4231	0.4371	0.4501
0.5210	0.4367	0.4066	0.4562	0.4446	0.4566	0.5097
0.4136	0.4189	0.5154	0.5271	0.4174	0.4747	0.4436
0.4359	0.4401	0.3957	0.3958	0.4438	0.4418	0.5146

Valor promedio a lo largo de la plancha:  $\overline{E}$  = 0.450MPa, con una desviación estándar de  $\sigma_n$  = 0.037, que corresponde con un 8.22 % del promedio.

Veamos una representación gráfica, equivalente a la que utilizamos en el caso de la variación de la densidad, para la variación del módulo de elasticidad en indentación en la plancha estudiada, Pe 15:

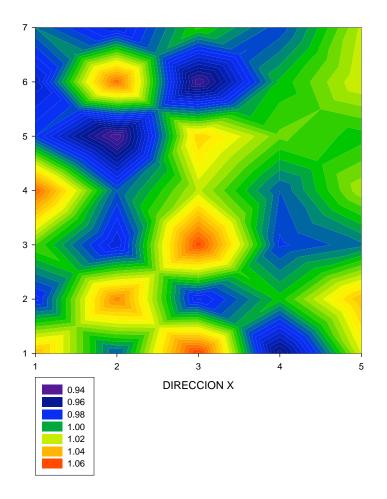


Figura 10: Variación del módulo de elasticidad en MPa en una plancha de Pe 15

Recordando los resultados de variación de densidad para la plancha de material que nos ocupa, en los que ésta aumentaba a medida que nos movíamos hacia valores de X mayores, podemos concluir que en este caso, la variación de densidad no es el factor predominante en la variación del módulo en indentación a lo largo de la plancha, bien porque haya otros factores de tipo físico, o bien porque la misma dispersión en los resultados de los ensayos enmascaren su variabilidad.

Veamos ahora una representación de la variación del módulo de elasticidad en indentación para el caso de la plancha de Pe 40:

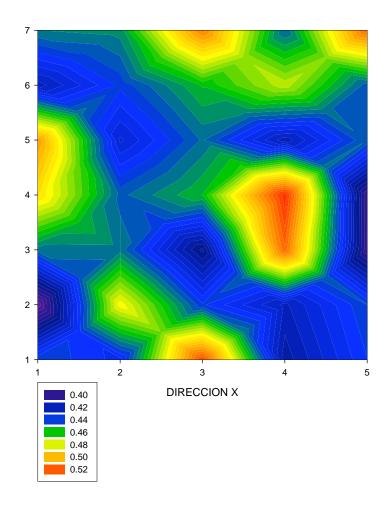


Figura 11: Variación del módulo de elasticidad en MPa para la plancha Pe 40

De nuevo se observan zonas localizadas, que en promedio presentan un módulo de elasticidad mayor, no estando éste relacionado con una zona de mayor densidad.

A lo largo de los ensayos de indentación se observó que los tiempos de impacto sobre espumas poliméricas parecían ser en gran medida independientes de la velocidad de incidencia dentro del rango estudiado, hecho éste curioso e inesperado que ejemplificamos para dos espumas Co 20 y Pe 20. Las alturas 1 y 3 corresponden respectivamente con velocidades de contacto indentador- muestra de 1.14 m/s y 0.63 m/s respectivamente.

En la figura 16 de este mismo tema haremos una comparativa de tiempos de semiimpacto ( tiempo que transcurre entre el contacto y el valor de la máxima fuerza transmitida), para varias espumas poliméricas.

#### Para el material Co 20

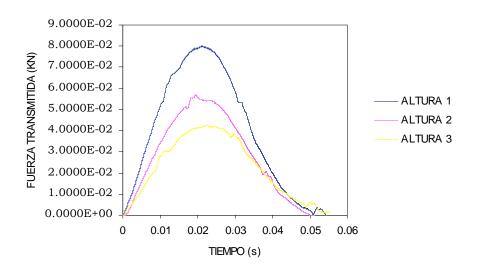


Figura 12: Fuerza transmitida a través de la muestra en función del tiempo para una espuma Co 20, correspondiente a tres alturas de caída diferentes.

## Para el material Pe 20:

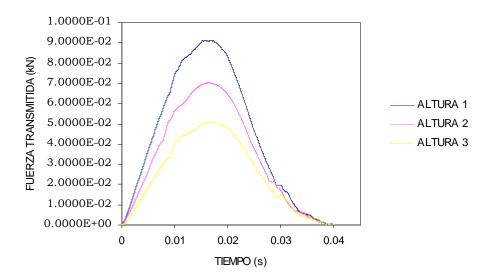


Figura 13: Fuerza transmitida a través de la muestra en función del tiempo para una espuma Pe 20, correspondiente a tres alturas de caída diferentes.

Veamos una gráfica resumen de los resultados obtenidos para el módulo de elasticidad en indentación, para tres tipos de espumas, de polietileno, de copolímero EVA, y de polietileno de baja densidad.

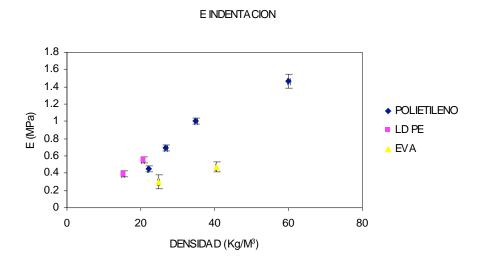


Figura 14: Módulo de elasticidad, en MPa, calculado para impacto en indentación sobre tres tipos de espumas con polímeros base respectivos, PE, LDPE y EVA.

Se observa en la gráfica una tendencia del módulo de elasticidad en indentación, en el caso de una espuma de polietileno, a crecer a medida que aumenta la densidad de la espuma.

Para el caso de copolímero EVA, el módulo en indentación también parece crecer con la densidad, pero de manera mucho menos acusada.

Veamos ahora una gráfica en la que representaremos el promedio para la máxima deformación en función de la densidad, para una serie de espumas como las anteriores, de polietileno, EVA y LDPE.

Todos los ensayos están realizados en las mismas condiciones de velocidad de incidencia (salvo pequeñas diferencias debido al diferente espesor de las muestras y al rozamiento), de manera que se tomaron aleatoriamente, para cada tipo de espuma, cinco ensayos de una serie de 35 y se realizó el promedio de la máxima deformación.

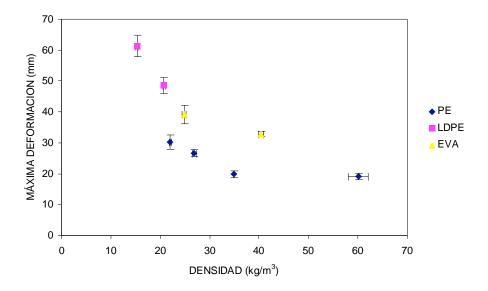


Figura 15: Máxima deformación en mm en un impacto en indentación para tres tipos de espumas con polímeros base respectivos PE, LDPE y EVA

En el caso del PE, para densidades de entre 35 Kg/m³ y 20 Kg/m³ la máxima deformación parece crecer linealmente a medida que disminuye la densidad de la espuma.

En los casos de las espumas cuyos polímeros base son, copolímero EVA y LDPE, sólo se realizaron ensayos de indentación para dos densidades, observándose en ambos casos una tendencia de la máxima deformación a crecer a medida que disminuye la densidad de la espuma, sienso ésta más acusada en el caso del LDPE.

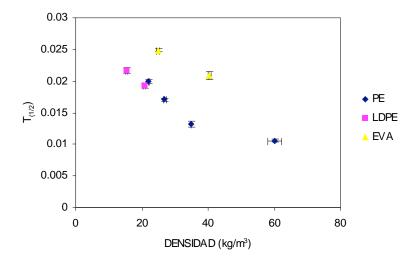


Figura 16: Representación del tiempo de semiimpacto en función de la densidad de tres tipos de espumas con polímeros base respectivos, PE LDPE y EVA.

Se estudió también repetidamente la posible influencia sobre las propiedades mecánicas de la orientación preferente de los cristales en el polímero base, observada anteriormente mediante difracción de rayos X, en la espuma , obteniéndose interesantes resultados.

Veamos una tabla con los datos del módulo de elasticidad en indentación para una espuma de polietileno con grado de expansión 40, para el primer impacto.

La altura de caída fue de 7 cm teóricos, y la masa del conjunto impactador fue de 640.5 g.

Las dimensiones de las probetas se mantienen constantes a lo largo de todos los ensayos y son: un espesor de muestra de  $32~\mathrm{mm}$ , una anchura de  $40~\mathrm{mm}$  y una longitud de  $40~\mathrm{mm}$ .

E <sub>CARA XY</sub> (MPa)	E <sub>CARA YZ</sub> (MPa)	E <sub>CARA XZ</sub> (MPa)
0.538	0.535	0.458
0.565	0.553	0.467
0.582	0.433	0.422
0.620	0.521	0.447
0.511	0.476	0.453
0.582	0.419	0.514
0.553	0.452	0.394
$\overline{E} = 0.564MPa$	$\overline{E} = 0.484MPa$	$\overline{E} = 0.450MPa$
$\sigma_n = 0.035$	$\sigma_n = 0.052$	$\sigma_n = 0.057$

En el caso del módulo de elasticidad calculado para la cara xy, en primer impacto, la desviación estándar de las medidas sobre el valor promedio se corresponde con un 6.2 % de éste.

Para el módulo de elasticidad, en primer impacto, para la cara yz, la desviación estándar de la medida corresponde con un 10.74 % del valor promedio.

Por último, la desviación estándar del módulo de elasticidad para la cara xz corresponde a un 8.22 % del valor promedio.

La diferencia absoluta en tanto por ciento entre las caras xy e yz es de un 14.18 %.

La diferencia absoluta en tanto por ciento entre las caras xy e xz es de un 20.21 %.

La diferencia absoluta en tanto por ciento entre las caras yz e xz es de un 7.02 %.

Veamos ahora los datos correspondientes al mismo tipo de espuma, para el segundo impacto, en las mismas condiciones que el primero:

E <sub>CARA XY</sub> (MPa)	E <sub>CARA YZ</sub> (MPa)	E <sub>CARA XZ</sub> (MPa)
0.495	0.389	0.416
0.501	0.423	0.363
0.481	0365	0.328
0.554	0.372	0.452
0.531	0.423	0.372
0.591	0.426	0.377
0.553	0.430	0.331
$\overline{E} = 0.529MPa$	$\overline{E} = 0.404MPa$	$\overline{E} = 0.377MPa$
$\sigma_n = 0.039$	$\sigma_n = 0.027$	$\sigma_n = 0.044$

El módulo de elasticidad calculado para la cara xy, en primer impacto, la desviación estándar de las medidas sobre el valor promedio se corresponde con un 7.37 % de éste.

Para el módulo de elasticidad, en primer impacto, para la cara yz, la desviación estándar de la medida corresponde con un 6.68 % del valor promedio.

Por último, la desviación estándar del módulo de elasticidad para la cara xz corresponde a un 11.67 % del valor promedio.

La diferencia absoluta en tanto por ciento entre las caras xy e yz es de un 23.62 %.

La diferencia absoluta en tanto por ciento entre las caras xy e xz es de un 28.73 %.

La diferencia absoluta en tanto por ciento entre las caras yz e xz es de un 6.68 %.

Y ahora los datos para el tercer impacto, para el mismo tipo de espuma en las mismas condiciones que los dos anteriores:

E <sub>CARA XY</sub> (MPa)	E <sub>CARA YZ</sub> (MPa)	E <sub>CARA XZ</sub> (MPa)
0.445	0.322	0.394
0.444	0.391	0.353
0.517	0.363	0.381
0.475	0.370	0.418
0.583	0.438	0.366
0.471	0.442	0.405
0.511	0.419	0.359
$\overline{E} = 0.492MPa$	$\overline{E} = 0.392MPa$	$\overline{E} = 0.382MPa$
$\sigma_n = 0.049$	$\sigma_n = 0.044$	$\sigma_n = 0.024$

El módulo de elasticidad calculado para la cara xy, en primer impacto, la desviación estándar de las medidas sobre el valor promedio se corresponde con un 9.96 % de éste.

Para el módulo de elasticidad, en primer impacto, para la cara yz, la desviación estándar de la medida corresponde con un 11.22 % del valor promedio.

Por último, la desviación estándar del módulo de elasticidad para la cara xz corresponde a un 6.28 % del valor promedio.

La diferencia absoluta en tanto por ciento entre las caras xy e yz es de un 20.32 %.

La diferencia absoluta en tanto por ciento entre las caras xy e xz es de un 22.35 %.

La diferencia absoluta en tanto por ciento entre las caras yz e xz es de un 2.55 %.

En la representación gráfica, llamamos cara 1 a la cara xy, cara 2 a la yz y cara 3 a la xz, recordando que la dirección z es la dirección del espesor de las planchas, o sea la dimensión menor de éstas, y que las direcciones x e y se toman perpendicularmente a ésta.

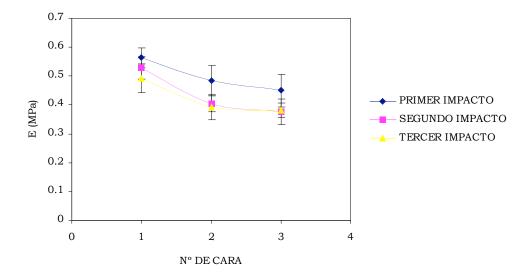


Figura 17:Módulo de elasticidad en indentación para una espuma Pe 40, en función de la cara y del número de impacto.

# Apéndice: tablas

## **DENSIDADES**

## Tabla de densidades correspondiente al Pe 20:

34.682	34.722	34.865	34.646	34.666	34.307	34.207
34.222	35.164	35.044	34.945	34.865	34.765	33.218
35.164	35.303	35.184	34.88	35.144	34.965	34.725
35.098	35.383	35.243	35.263	35.323	35.124	34.905
35.363	35.363	35.323	35.184	34.64	35.204	35.05

La densidad promedio a lo largo de la plancha de polietileno es de:  $34.918 Kg \ / \ m^3$ 

Con una desviación estándar de  $\sigma_{\scriptscriptstyle n}$  = 0.435 , que corresponde a un 1.27% del valor medio.

## Tabla de densidades correspondiente al Pe 30:

26.125	26.004	26.286	27.211	26.615	26.446	26.454
26.297	26.532	26.784	26.489	27.398	26.809	27.058
27.196	26.890	27.299	27.238	26.952	26.889	26.874
26.890	27.317	26.997	27.430	27.202	26.784	26.883
26.800	26.821	26.926	27.299	27.159	27.028	27.265

La densidad promedio a lo largo de la plancha de Pe 30 es de:  $26.875 Kg \ / \ m^3$ 

Con una desviación estándar de  $\sigma_{\scriptscriptstyle n}$  = 0.369 , que corresponde a un 1.37% del valor medio.

#### Tabla de densidades correspondiente al Pe 40:

21.8297	22.0628	21.7695	22.0422	21.8828	21.7128	21.7963
21.7968	22.3074	22.5957	22.2591	22.2414	21.8046	22.3257
22.1700	21.9296	22.6576	21.9140	21.9140	21.9238	21.9199
21.9257	21.9531	22.0195	21.9921	21.9746	21.9941	21.9843
22.0390	22.0234	22.0820	22.2209	22.0781	22.0175	22.0192

La densidad promedio a lo largo de la plancha de Pe 40 es de:  $22.033 Kg \ / \ m^3$ 

Con una desviación estándar de  $\sigma_{\scriptscriptstyle n}$  = 0.211, que corresponde a un 0.95% del valor medio.

## Veamos los valores de densidad para el Co 20:

40.504	39.075	40.483	40.037	39.596	39.743	40.674
40.183	39.95	40.527	40.463	40.398	40.289	40.85
41.662	39.95	40.14	40.439	40.981	40.546	40.74
41.78	40.74	40.331	40.806	39.844	40.138	40.499
40.757	41.003	40.273	40.565	40.455	40.368	40.488

La densidad promedio a lo largo de la plancha de Co 20 es de:  $40.436 Kg \ / \ m^3$ 

Con una desviación estándar de  $\sigma_{\scriptscriptstyle n}$  = 0.513, que corresponde a un 1.26% del valor medio.

Tabla de densidades correspondiente al Co 30:

25.012	25.100	25.082	25.707	25.221	25.465	25.296
25.4360	24.938	24.7540	25.031	24.9173	24.9032	25.1061
24.4475	24.5685	24.6048	24.6794	25.7197	25.7459	24.6834
24.6712	24.4375	24.6216	24.6764	24.5786	24.6048	24.6411
24.2600	24.4133	24.4758	24.7007	24.5745	24.5040	24.5403

La densidad promedio a lo largo de la plancha de Co 30 es de:  $24.86 Kg \ / \ m^3$ 

Con una desviación estándar de  $\sigma_{\scriptscriptstyle n}$  = 0.3994 , que corresponde a un 1.6% del valor medio.

Veamos los valores de densidad para una plancha de LD 15:

15.3205	15.5911	15.8839	15.4424	15.4096
15.2985	15.3086	15.1358	15.2687	15.2032
14.9126	15.0783	15.1946	15.1643	15.1591

La densidad promedio a lo largo de la plancha de LD 15 es de:  $15.291 Kg \ / \ m^3$ 

Con una desviación estándar de  $\sigma_{\scriptscriptstyle n}$  = 0.230, que corresponde a un 1.5% del valor medio.

## Veamos ahora los valores de densidad para una plancha de Ld 24:

20.4444	20.8925	20.7877	20.8757	20.3389	20.5635
21.0183	21.0618	20.8322	20.9845	20.8478	20.1929
21.0119	21.0971	20.8674	20.7557	20.8486	20.4434

La densidad promedio a lo largo de la plancha de LD 24 es de:  $20.770 Kg \, / \, m^3$ 

Con una desviación estándar de  $\sigma_{\scriptscriptstyle n}$  = 0.264 , que corresponde a un 1.27% del valor medio.

## MODULOS DE ELASTICIDAD EN INDENTACIÓN:

Módulo de elasticidad (E) de la plancha Pe 20-1, calculado tomando del 2% al 15% de deformación.

1.037	0.978	1.008	1.053	0.984	0.969	0.992
0.987	1.047	0.972	0.988	0.940	1.052	0.972
1.062	0.975	1.059	1.017	1.032	0.944	1.005
0.953	1.002	0.983	0.988	1.009	1.001	0.985
1.020	1.036	0.991	1.015	1.002	1.020	1.017

El valor promedio del módulo de elasticidad para este procedimiento es de:

$$\overline{E} = 1.004MPa$$

con una desviación estándar de:

$$\sigma_n = 0.030$$

que supone un 2.996% del valor promedio.

Módulo de elasticidad en indentación ( en MPa) para el Pe 30.

0.6372	0.7647	0.6637	0.6342	0.6733	0.6540	0.6687
0.7210	0.6591	0.7049	0.7728	0.6822	0.7043	0.7451
0.7338	0.6894	0.6586	0.7011	0.7105	0.7013	0.6859
0.6791	0.7014	0.7022	0.7338	0.7365	0.6560	0.6931
0.7102	0.6917	0.6528	0.6901	0.6550	0.7468	0.7319

Valor promedio a lo largo de la plancha:

$$\overline{E} = 0.695MPa$$
,

con una desviación estándar de

$$\sigma_n = 0.035$$

que supone un 5.03 % del valor promedio.

Módulo de elasticidad en indentación ( en MPa) para el Pe 40:

0.4400	0.3850	0.4460	0.4888	0.5042	0.4180	0.4479
0.4302	0.4829	0.4463	0.4427	0.4231	0.4371	0.4501
0.5210	0.4367	0.4066	0.4562	0.4446	0.4566	0.5097
0.4136	0.4189	0.5154	0.5271	0.4174	0.4747	0.4436
0.4359	0.4401	0.3957	0.3958	0.4438	0.4418	0.5146

Valor promedio a lo largo de la plancha:  $\overline{E}$  = 0.450MPa , con una desviación estándar de  $\sigma_{\scriptscriptstyle n}$  = 0.037

que supone un 8.22 % del valor promedio.

Módulo de elasticidad (E) de la plancha Co 20-1, calculado tomando del 2% al 15% de deformación.

0.485	0.474	0.458	0.471	0.448	0.465	0.454
0.439	0.517	0.430	0.544	0.500	0.513	0.457
0.490	0.478	0.465	0.463	0.456	0.434	0.530
0.541	0.448	0.506	0.451	0.434	0.449	0.444
0.422	0.500	0.482	0.438	0.474	0.416	0.478

El valor promedio del módulo de elasticidad para este procedimiento es de:

$$\overline{E} = 0.4701MPa$$

con una desviación estándar de:

$$\sigma_n = 0.032$$

que supone un 6.80 % del valor promedio.

Módulo de elasticidad (E) de la plancha Co 30-1, calculado tomando del 2% al 15% de deformación.

0.3390	0.3008	0.2907	0.2843	0.2838	0.2789	0.2367
0.3514	0.2837	0.3561	0.3104	0.3050	0.3067	0.2929
0.3197	0.2593	0.2670	0.2989	0.3022	0.2945	0.3663
0.2612	0.2584	0.2874	0.2998	0.3079	0.2856	0.2956
0.3019	0.2791	0.2286	0.3104	0.3701	0.3721	0.3315

El valor promedio del módulo de elasticidad para este procedimiento es de:

$$\overline{E} = 0.300MPa$$

con una desviación estándar de:

$$\sigma_n = 0.034$$

que supone un 11.30 % del valor promedio.

Módulo de elasticidad en indentación ( en MPa) para el Ld 15.

0.3039	0.4072	0.3748	0.4319	0.285
0.5047	0.3601	0.3791	0.4379	0.3865
0.3733	0.3792	0.4254	0.3686	0.4751

Valor promedio a lo largo de la plancha:

$$\overline{E} = 0.392MPa$$

con una desviación estándar de

$$\sigma_n$$
 = 0.057

que supone un 14.54 % del valor promedio.

Módulo de elasticidad en indentación ( en MPa) para el Ld 24:

0.3389	0.6625	0.5957	0.5226	0.5052	0.4904
0.5909	0.5283	0.5940	0.5457	0.7318	0.5871
0.5835	0.5593	0.5265	0.5738	0.4950	0.5574

Valor promedio a lo largo de la plancha:

$$\overline{E} = 0.555MPa$$

con una desviación estándar de

$$\sigma_n$$
 = 0.080

que supone un 14.41 % del valor promedio.

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

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Hilyard, N.C., Cunningham A., in "Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour", Hilyard, N.C., Cunningham, A., (Ed.), Chapman and Hall, London, 1994.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Rodríguez Pérez, M. A., Estudio Viscoelástico en Espumas de Poliolefinas, Memoria para optar al grado de Licenciado en Ciencias Físicas, 1995.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Hilyard, N.C., Cunningham A., in "Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour", Hilyard, N.C., Cunningham, A., (Ed.), Chapman and Hall, London, 1994.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Rodríguez Pérez, M. A., Estudio Viscoelástico en Espumas de Poliolefinas, Memoria para optar al grado de Licenciado en Ciencias Físicas, 1995.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Rodríguez Pérez, M. A., Estudio Viscoelástico en Espumas de Poliolefinas, Memoria para optar al grado de Licenciado en Ciencias Físicas, 1995.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Hilyard, N.C., Cunningham A., in "Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour", Hilyard, N.C., Cunningham, A., (Ed.), Chapman and Hall, London, 1994.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Rodríguez Pérez, M. A., Estudio Viscoelástico en Espumas de Poliolefinas, Memoria para optar al grado de Licenciado en Ciencias Físicas, 1995.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Hilyard, N.C., Cunningham A., in "Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour", Hilyard, N.C., Cunningham, A., (Ed.), Chapman and Hall, London, 1994.

 $<sup>^{10}</sup>$  Mills, N. J., in Low Density Cellular Plastics: Physical Behaviour, Hilyard, N. C., Cunningham, A., (ed), Chapman and Hall, London, 1994.

<sup>.-</sup>Loveridge, P. and Mills, N. J., Cellular Polymer, **10**, 393,1991.

<sup>.-</sup>Zangh, J. and Ashby, M. F., in Mechanical Properties of Porous and Cellular Materials, Sieradzki, J., green, D. J. and Gibson, L. J., eds., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 207, Boston, 1991.

Rodríguez Pérez, M. A., Estudio Viscoelástico en Espumas de Poliolefinas, Memoria para optar al grado de Licenciado en Ciencias Físicas, 1995.

- $^{14}\,$  .-Mackenzie, R. K., Acoustic Bulletin, March/April, 29, 1994.
- <sup>15</sup> Brezny R., Green D. J. *Acta. Metall. Mater.*, **38**, 2517, 1990.
- <sup>16</sup> .-Renz, G.; Ehrenstein,; in "Mechanics of Cellular Plastics" ed. Hilyard, N. C., Appl. Sci.,(1982).
- .-Gibson L. J., Ashby, M. F., Cellular Solids: Structure and Properties, Cambridge University Press, England, 1997.
- $^{18}$  Rodríguez Pérez, M. A, "Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de Poliolefinas", Tesis Doctoral , Universidad de Valladolid 1998.
- H. Franke "Diccionario de Física", pag. 951, Editorial Labor, 1967.
- <sup>20</sup> K.L.Johnson, "Contact Mechanics", Cambridge University Press pags. 91-92-93 United Kingdom 2001.
- 21 K.L.Johnson, "Contact Mechanics", Cambridge University Press pag 45 United Kingdom 2001.
- 22 K.L.Johnson, "Contact Mechanics", Cambridge University Press pag 45 United Kingdom 2001.
- Gibson L.J., Ashby, M.F. "Cellular Solids: Structure and properties", Pergamon Press, Oxford pags. 309-312, 1997.
- <sup>24</sup> Gibson L.J., Ashby , M.F. "Cellular Solids: Structure and properties", Pergamon Press, Oxford pags. 309-312, 1997.
- <sup>25</sup> K.L.Johnson, "Contact Mechanics", Cambridge University Press pags. 91-92-93 United Kingdom 2001.
- <sup>26</sup> K.L.Johnson, "Contact Mechanics", Cambridge University Press pag 45 United Kingdom 2001.
- <sup>27</sup> Timoshenko-Goodier: "*Teoría de la Elasticidad*"., pág. 417, Ediciones Urmo.1968
- $^{28}$  A.E.H. Love "A treatise on the mathematical theory of elasticity" pag 199 , Dover Publications.1944
- <sup>29</sup> A.E.H. Love "A treatise on the mathematical theory of elasticity" pag 199 , Dover Publications.1944
- <sup>30</sup> J.I. Velasco, D. Arencón, O. Almanza, M.A. Rodríguez-Pérez, J. A. de Saja, "*Rigidity Characterisation of Flexible Foams by Falling Dart Rebound Tests*", Cellular Polymers, **19**, 2, 2000.
- <sup>31</sup> J.I. Velasco, D. Arencón, O. Almanza, M.A. Rodríguez-Pérez, J. A. de Saja, "*Rigidity Characterisation of Flexible Foams by Falling Dart Rebound Tests*", Cellular Polymers, **19**, 2, 2000.
- A.E.H. Love "A treatise on the mathematical theory of elasticity" pag 199, Dover Publications.1944
- <sup>33</sup> J.I. Velasco, D. Arencón , O. Almanza, M.A. Rodríguez-Pérez, J. A. de Saja, "*Rigidity Characterisation of Flexible Foams by Falling Dart Rebound Tests*", Cellular Polymers, **19,** 2, 2000.
- <sup>34</sup>D. Klempner, K.C. Frisch (eds.), "Handbook of Polymeric foams and foam technology", pags. 201, 209, Hanser Publishers.1991.

# **CAPITULO 8**

COMPARACION DE LAS PROPIEDADES DE ESPUMAS FABRICADAS MEDIANTE DISTINTOS PROCESOS

### 8.1. Introducción

En el capítulo tercero de la presente memoria describíamos diferentes metodologías de producción utilizadas por la industria para la fabricación de espumas reticuladas de polietileno. En particular considerábamos tres tipos generales de procesos que daban lugar a cuatro tipos de materiales. Estos eran:

- 1. Proceso semicontinuo con entrecruzado por irradiación. Utilizado por Sekisui Alveo BV (Roermond, Holanda). Este proceso, dependiendo de la dirección en la que se realizaba la expansión, dirección horizontal o dirección vertical, daba lugar a dos tipos de espumas, las primeros denominadas comercialmente materiales Alveolen y que denotaremos mediante las siglas NA seguido del grado de expansión y las segundas denominados Alveolit que denotaremos TA seguido del grado de expansión de la espuma.
- Proceso de disolución de nitrógeno gas. Utilizado por la empresa Zotefoams
  Plc. (Croydon, UK). De este proceso se obtenía un tipo de material, que
  denotaremos mediante las siglas comerciales LD seguidas de la densidad del
  producto.
- Proceso de moldeo por compresión. Denominados comercialmente espumas
  Microlen y que han sido analizadas exhaustivamente en este trabajo. A estos
  materiales los hemos denotado mediante las siglas PE seguidas del grado de
  expansión.

Las características básicas de las espumas fabricadas por cada uno de los procesos se recogen en la tabla 8.1.

En términos generales las tres tecnologías de producción, si bien parten de polímeros con la misma composición química: polietilenos, polipropilenos, copolímeros de etileno y mezclas de estos plásticos, transforman las materias primas mediante distintos procedimientos lo que da lugar a espumas con diferentes características estructurales y

como veremos, diferentes propiedades físicas. El objetivo de este capítulo es realizar un estudio comparativo de la estructura y propiedades de materiales fabricados mediante las distintas técnicas, haciendo especial hincapié en aquellas propiedades relacionadas con las aplicaciones más importantes de estos materiales.

Como ya citamos en la introducción de este trabajo (capítulo primero), los materiales obtenidos de los dos primeros procesos fueron caracterizados en trabajos previos realizados en nuestro departamento<sup>1,2</sup>, y por lo tanto este capítulo pretende recopilar parte de la información precedente, combinándola con la obtenida durante esta investigación.

El análisis comparativo se ha realizado basándonos en espumas de polietileno, en primer lugar debido a que este es el material más común y con un mayor volumen de producción en las tres empresas. A partir de este polímero se fabrican más grados de densidad, por lo que el estudio comparativo resulta más amplio. Finalmente, hay que decir que el efectuar el estudio comparativo con espumas basadas en el copolímero EVA sería muy complejo debido a que cada proceso utiliza grados del copolímero con distinto contenido de acetato de vinilo; esto dificultaría el análisis al introducir una variable más.

	Forma	Espesor	Rango	Composicion	Tipo	Tipo
		(mm)	densidades	es químicas	espumado	reticulado
			kg/m³			
ALVEOLEN	Planchas	4-12	28-167	LDPE, EVA,	Semicontinuo	Físico
				PP, HDPE,	$AZDC^{^\star}$	
				mezclas		
ALVEOLIT	Planchas	0.35-9	25-250	LDPE, EVA,	Semicontinuo	Físico
				PP, HDPE,	AZDC	
				mezclas		
ZOTEFOAMS	Bloques	30	15-70	LDPE, EVA,	Discontinuo	Químico
				HDPE	Nitrógeno	
MICROLEN	Bloques	60-90**	20-60	LDPE, EVA,	Discontinuo	Químico
					AZDC	

Tabla 8.1 Cararacterísticas fundamentales de los procesos de espumado, \*AZDC=azodicarbonamida,\*\* Valores para materiales producidos en un proceso con dos etapas de expansión.

## 8.2. Materiales

En la tablas 8.2.a 8.5 se recogen las características básicas de los materiales que hemos considerado para nuestro análisis. Se trata de 9 espumas NA con un rango de densidades entre 29 y 172 kg/m³, 8 espumas TA con un rango de densidades entre 29 y 193 kg/m³, 6 espumas LD con un rango de densidades entre 17 y 60 kg/m³ y 4 espumas PE con un rango de densidades entre 24 y 61 kg/m³.

Espumas	Composición Química	Densidad (kg/m³)	Espesor (mm)
NA3606.5	LDPE	29	6.5
NA3308 (v)	LDPE	29	8
NA3306	LDPE	30	6
NA2006	LDPE	48	6
NA2012	LDPE	49	12
NA1504	LDPE	65	4
NA1106	LDPE	85	6
NA0606	LDPE	150	6
NA0604	LDPE	172	4

Tabla 8.2. Principales características de las espumas ALVEOLEN "NA"

Espumas	Composición Química	Densidad (kg/m³)	Espesor (mm)
TA3503	LDPE	29	3
TA3004	LDPE	30	4
TA2006	LDPE	50	6
TA1704	LDPE	58	4
TA1505	LDPE	62	5
TA1504.5	LDPE	67	4.5
TA0502.1	LDPE	181	2.1
TA0504	LDPE	193	4

Tabla 8.3. Principales características de las espumas ALVEOLIT "TA"

Espumas	Composición Química	Densidad (kg/m³)	Espesor (mm)
LD15	LDPE	16.7	11.2
LD18	LDPE	22.51	9.6
LD24	LDPE	24.63	10.2
LD29	LDPE	30.75	11.1
LD33	LDPE	32.03	11.0
LD60	LDPE	58.5	10.8

Tabla 8.4. Principales características de las espumas ZOTEFOAMS "LD"

Espumas	Composición Química	Densidad (kg/m³)	Espesor 8
			planchas (mm)
PE40	LDPE	23.8	79.5
PE30	LDPE	25.5	79.8
PE20	LDPE	36.9	81.7
PE15	LDPE	61.0	42.3 <sup>*</sup>

Tabla 8.5. Principales características de los bloques MICROLEN "PE". Este material solo se puede seccionar en cuatro planchas (ver capítulo 3).

Un análisis inicial de estas tablas permite destacar algunos aspectos interesantes. Así tenemos:

- i. El rango de densidades de las muestras NA y TA es más amplio que el disponible con los otros dos tipos de materiales; esto es fiel reflejo del espectro de espumas existentes producidas mediante las diferentes tecnologías.
- ii. Los espesores de los materiales son claramente diferentes. Las muestras NA y TA presentan espesores inferiores a los 10 mm, y dichos espesores son los del producto tal cual es fabricado. Las espumas LD se fabrican en bloques de 30 mm, que se seccionan en tres planchas de 10 mm. Los materiales que nosotros hemos analizado se corresponden con la plancha central de dichos bloques. En cuanto a las muestras PE, como ya se ha repetido en esta memoria se producen en bloques de 90 mm de espesor; hemos elegido los valores promedios de las características de cada bloque como representativos de estos materiales.

Como se deduce de la descripción previa, las determinaciones experimentales se han realizado en muestras con diferentes espesores, (10 mm para las espumas LD y PE y el espesor de las planchas (tablas 8.2 y 8.3) para las espumas TA y NA). En términos generales esto puede tener influencia sobre las propiedades medidas, bien sea debido a efectos geométricos (respuesta al impacto) o bien debido a la propia dependencia de la propiedad con el espesor (conductividad térmica). Estos efectos deben tenerse en cuenta en el análisis de las propiedades y serán mencionados en los apartados que siguen.

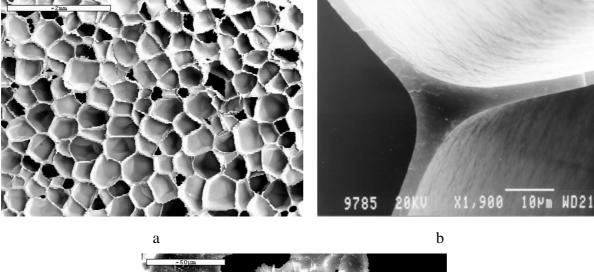
iii. Todos los materiales seleccionados se han fabricado a partir de polietilenos de baja densidad; la comprobación de que efectivamente estábamos ante materiales basados en este plástico se realizó utilizando espectroscopia IR.

#### 8.3. Análisis estructural

La estructura microscópica de las espumas de poliolefina se puede estudiar, al menos, considerando tres niveles (figura 8.1). Si vamos aumentando las dimensiones de las estructuras que se desean observar tendríamos:

- Un primer nivel de estudio (apartado 8.3.1) se basa en la caracterización de la matriz polimérica base de las espumas. Este análisis se puede realizar desde diversas técnicas experimentales:
  - Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se pueden evaluar parámetros característicos de la estructura semicristalina de los materiales como son la temperatura de fusión y el grado de cristalinidad.
  - ii. Mediante difracción de rayos X a ángulos altos (DRX) se puede evaluar la orientación de la fase cristalina de los materiales.
  - iii. Con el objeto de analizar la estructura supramolecular se puede utilizar microscopía electrónica de barrido (SEM) sobre muestras que han sido sometidas a un ataque químico selectivo, vinculada a la forma y tamaño de los agregados cristalinos (figura 8.1.c).

- 2. En un segundo nivel, el análisis de la estructura celular (apartado 8.3.2) pasa por determinar el espesor de pared y la fracción de masa existente en las aristas celulares. Para este estudio se utilizan micrografías SEM de estos elementos estructurales (figura 8.1.b).
- 3. Finalmente, mediante micrografías con bajo aumento, se puede determinar la distribución de tamaños de celda y la anisotropía de la estructura celular (apartado 8.3.2) (figura 8.1.a). Otros aspectos de interés que se pueden analizar son la forma de las celdas, y los posibles restos de agente espumante en el interior de la estructura celular.



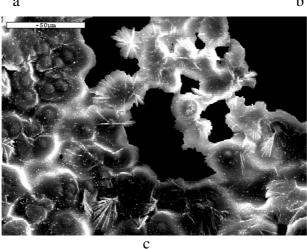


Figura 8.1. Estructura típica de las espumas de poliolefina (espuma LD70) a tres diferentes niveles. a) micrografía de la estructura celular. b) paredes y aristas celulares. c) agregados cristalinos en las paredes y aristas de las celdas.

## 8.3.1. Caracterización de la matriz polimérica.

# 8.3.1.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En las tablas 8.6-8.9 se recogen los resultados de calorimetría diferencial de barrido (DSC), en el segundo ciclo de calentamiento.

Para los diferentes tipos de materiales no existe una dependencia de la temperatura de fusión  $(T_m)$  o del grado de cristalinidad  $(X_c)$  con la densidad.

Este resultado índica que en el proceso de fabricación se usa un grado similar de polietileno para producir materiales de diferente densidad.

Además, si comparamos las características para materiales de distintos procesos se observa que las muestras NA, LD y PE presentan puntos de fusión promedio de 110°C y cristalinidades promedio del 39%, mientras que las espumas TA presentan valores del punto de fusión ligeramente inferiores (107°C) y cristalinidades del mismo orden (38%)

Este último resultado parece indicar que las espumas NA, LD y PE se fabrican partiendo de grados similares de polietileno de baja densidad, mientras que los mayores requerimientos del proceso utilizado para fabricar las espumas TA hacen que en este caso se elija un polietileno con diferentes características. Rrecordemos que en este caso se fabrican materiales de muy bajo espesor (hasta 0.25 mm), lo que conlleva extruir planchas muy delgadas.

Espumas	Tm (°C)	Xc (%)
NA3606.5	108.7	36.9
NA3308 (v)	109.6	38.3
NA3306	109.6	36.2
NA2006	108.6	36.2
NA2012	110.0	43.6
NA1106	111.7	39.1
NA0606	111.5	42.5
Valor promedio	110.0	39.0

Tabla 8.6. Temperaturas de fusión y cristalinidad de las espumas NA en el segundo calentamiento

Espumas	Tm (°C)	Xc (%)
TA3004	106.7	36.0
TA2006	106.2	38.4
TA1704	107.6	37.6
TA1505	106.6	38.9
TA1504.5	107.6	38.9
TA0504	108.0	38.7
Valor medio	107.1	38.1

Tabla 8.7. Temperaturas de fusión y cristalinidad de las espumas TA en el segundo calentamiento

Espumas	Tm (°C)	Xc (%)
LD15	108.8	38.3
LD18	111.5	39.3
LD24	109.6	38.8
LD29	110.3	40.0
LD33	108.1	40.2
LD60	111.1	39.2
Valor medio	109.9	39.3

Tabla 8.8. Temperaturas de fusión y cristalinidad de las espumas LD en el segundo calentamiento

Espumas	Tm (°C)	Xc (%)
PE40	108.8	38.3
PE30	111.5	39.3
PE20	109.6	38.8
PE15	110.3	40.0
Valor medio	110.1	39.1

Tabla 8.9. Temperaturas de fusión y cristalinidad de las espumas PE en el segundo calentamiento

# 8.3.1.2. Orientación de la matriz polimérica.

El estudio de orientación de la fase cristalina se llevó a cabo mediante el análisis de las intensidades de los picos de difracción de Rayos X, tal y como ya se explicó en el apartado 5.2.5. En las tablas 8.10 a 8.13 se recogen los resultados para algunos de los materiales bajo estudio.

	NA3606.5	NA3308 (v)	NA2006	NA1106	NA0606	Promedio
Dirección MD,ED*	24.3	13.0	23.2	14.0	6.8	16.3
Dirección TD,ED	42.1	35.6	21.0	38.0	38.2	35.0

Tabla 8.10. Diferencias porcentuales entre los valores del cociente I(110)/I(200) obtenidos en superficie y en la dirección perpendicular para muestras Alveolen.

	TA4005	TA3004	TA2005	TA1504.5	TA0504	Promedio
Dirección MD,ED <sup>*</sup>	12.6	15.4	29.5	12.4	12.2	16.4
Dirección TD, ED	32.6	42.9	42.7	25.6	35.8	35.9

Tabla8.11. Diferencias porcentuales entre los valores del cociente I(110)/I(200) obtenidos en superficie y en la dirección perpendicular para muestras Alveolit.

<sup>\*</sup>La nomenclatura utilizada para especificar las direcciones se puede observar en la figura 4.2

	LD15	LD18	LD24	LD70	Promedio
Dirección X,Z*	3.2	3.1	9.1	17.6	8.2
Dirección Y,Z	0	3.2	5.9	6.2	3.8

Tabla 8.12. Diferencias porcentuales entre los valores del cociente I(110)/I(200) obtenidos en superficie y en la dirección perpendicular para muestras Zotefoams.

<sup>\*</sup>La nomenclatura utilizada para especificar las direcciones se puede observar en la figura 4.2

<sup>\*</sup>La nomenclatura utilizada para especificar las direcciones se puede observar en la figura 4.2

	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio
Dirección X <sup>*</sup>	29.9	33.1	35.0	34.0	40.6	32.6	32.2	24.7	32.7
Dirección Y	25.0	20.8	28.7	31.7	28.1	31.4	25.7	18.8	26.3

Tabla 8.13 Diferencias porcentuales entre los valores del cociente I(110)/I(200) obtenidos en superficie y en la dirección perpendicular para las ocho planchas del bloque PE30 Microlen.

Los valores numéricos obtenidos indican un alto grado de orientación de la fase cristalina en las espumas Alveolen, Alveolit y Microlen, siendo esta orientación considerablemente inferior en las espumas Zotefoams.

Para las dos espumas que surgen de procesos semicontinuos (NA y TA) se observa además una diferencia clara entre las direcciones paralela y perpendicular a la de producción, resultado que parece lógico dado que en estos dos procesos se realiza un esfuerzo de tracción en las planchas durante la etapa de espumado.

En el caso de las espumas Zotefoams, la orientación primaria originada en la plancha sólida extruida, de la cual se parte, se ve reducida considerablemente en la etapa de espumado, especialmente para las espumas menos densas, ello da lugar a material con un elevado grado de isotropía a nivel de su fase cristalina.

Finalmente las espumas Microlen, a pesar de tener una etapa final de espumado análoga a la de las espumas Zotefoam, retienen un elevado grado de orientación molecular tras su fabricación (un análisis más detallado de las consecuencias de este efecto se puede ve en el apartado 5.2.5). La explicación de este resultado pasa por dos hechos significativos, en primer lugar a la etapa de expansión inicial en la que se generan elevadas presiones sobre el material (ver capítulo 3) que pueden originar importantes grados de orientación en la plancha semiespumada, y en segundo lugar al elevado grado de entrecruzamiento de estos materiales (70%), muy superior al de las espumas Zotefoams (40%) que puede dificultar el reordenamiento molecular y la cristalización isótropa, durante el enfriamiento que tiene lugar tras el espumado del material.

#### 8.3.1.3. Estructura supramolecular de la matriz polimérica.

<sup>\*</sup>La nomenclatura utilizada para especificar las direcciones se puede observar en la figura 4.2

El estudio de la estructura supermolecular se basa en utilizar un ataque químico selectivo que revele la fase cristalina de los materiales. El procedimiento utilizado fue el siguiente:

- i. Se preparó una solución de KMnO<sub>4</sub> en ácido sulfúrico concentrado (7% en peso), 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 °C.
- *iii.* Sucesivamente la muestra es lavada con peróxido de hidrógeno durante otros 5 minutos y con acetona diluida (1:1) también durante 5 minutos.
- iv. Finalmente la muestra se deja secar y se pasa a la observación SEM.

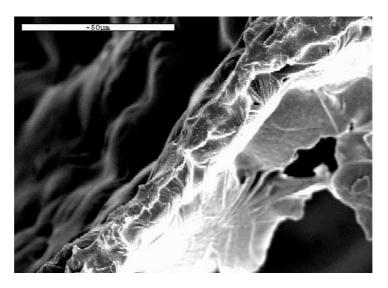


Figura 8.2. Casquetes esféricos o crecimiento cristalino desde la superficie hacia el interior de la pared celular.

El análisis realizado sobre materiales de baja densidad (inferior a 100 kg/m³), fabricados según las distintas tecnologías, permitió observar estructuras similares a la que se muestra en la figura 8.2.

Dicha figura 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 mismas. 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 las planchas sólidas a partir de la cual se generaron las espumas.

La formación de casquetes esféricos en la superficie también está justificada por la disminución del trabajo de formación de agregados en interfases (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 una interfase<sup>3</sup>.

Ahora bien, teniendo en cuenta que las paredes celulares son delgadas ( $\approx$  1-10  $\mu$ m), los llamados casquetes esféricos pueden ser aproximados a cilindros de altura la mitad del espesor de la pared. Con estas consideraciones se puede llegar a estimar un diámetro medio significativo para estas estructuras.

La figura 8.3 ilustra el diámetro medio de los "agregados cristalinos" dividido entre el tamaño de las paredes para las muestras Zotefoams en función de la densidad de los materiales.

Como se puede observar el cociente previo resulta ser constante y aproximadamente igual a 2.5. 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 puede restringir su tamaño.* 

Como conclusión a este apartado podemos afirmar que la morfología del polímero en la espuma y del mismo polímero en la plancha sólida prescursora es completamente

diferente y ello implica que las propiedades del mismo material polimérico dispuesto en los dos medios citados también lo puedan ser. Esto es un hecho verificado para todos los procesos sometido a análisis. Además, parece evidente que la geometría celular condiciona el tamaño de los agregados cristalinos, sobre todo en el caso de espumas con bajas densidades.

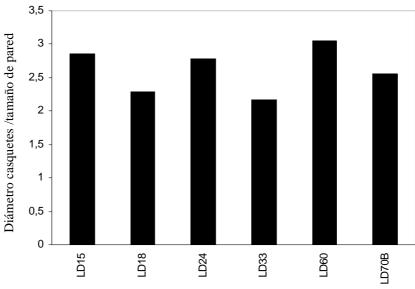


Figura 8.3. Diámetro de los agregados cristalinos dividido entre el tamaño medio de la pared celular para espumas Zotefoams

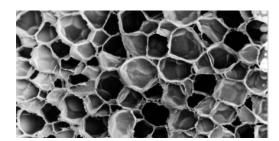
#### 8.3.2. Estructura celular.

Un primer análisis de la estructura celular se puede realizar mediante observación de micrografias con baja magnificación obtenidas en un microscopio electrónico. En la figura 8.4 se han seleccionado algunas micrografías características, todas ellas realizadas con un aumento de x23. En primer lugar, un hecho a destacar, es que todos los materiales presentan una estructura celular cerrada. Otros aspectos significativos son los siguientes:

- i. La espuma Alveolen (figura 8.4.a) presenta una estructura celular que se caracteriza por celdas de elevado tamaño, con dimensiones ligeramente superiores en la dirección MD, y con formas que no son totalmente poliédricas.
- ii. La espuma Zotefoam (figura 8.4.b) se caracteriza por tener celdas con formas poliédricas de dimensiones similares en las direcciones X y Z y de tamaños similares a la de la espuma Alveolen.
- iii. La espuma Alveolit, presenta celdas claramente alargadas en la dirección MD (figuras 8.4.c y 8.4.d), y prácticamente equiaxiadas en la dirección TD, este comportamiento es característico de estos materiales que por lo tanto se puede decir que presenta una estructura celular claramente anisótropa. Además, podemos añadir que debido a esa anisotropía no aparecen celdas con formas poliédricas. Finalmente, el tamaño promedio de celdilla se puede observar que es inferior al del material Alveolen y Zotefoam.
- iv. La espuma Microlen (figura 8.4.e), tienen una estructura celular similar a la de la espuma Zotefoams en cuanto a la isotropia y la forma de las celdas, si bien el grado de homogeneidad y perfección de las formas poliédricas es ligeramente inferior.

#### 8.3.2.1 Tamaño promedio de celda y anisotropía de la estructura celular.

Los datos numéricos para los parámetros fundamentales que caracterizan la estructura celular se recogen en las tablas 8.14-8.17. Se incluyen los valores promedio del tamaño de celda, el coeficiente de anisotropia, el tamaño promedio de pared y la fracción de masa en las aristas de las celdas.



En la figura 8.5. se resumen los datos para el tamaño de celda representándolos como función de la densidad de las espumas (rango entre 0 y 100 kg/m³).

Los tres procesos que se basan en la presencia de un agente espumante químico en la formulación, (Alveolen, Alveolit, y Microcel) se caracterizan por una disminución acusada del tamaño de celdilla conforme se incrementa la densidad.

Este hecho contrasta con la no existencia de una relación entre la densidad y el tamaño promedio de celdilla para las espumas producidas por disolución de nitrógeno gas (Zotefoams); en el capítulo tercero ya se comentaba este punto, relacionándose la versatilidad para producir espumas con densidad constante y tamaños de celda variables, característica de esta tecnología, a parámetros de proceso tales como la velocidad de nucleación de las celdillas y/o el grado de reticulación.

Otro hecho destacable se encuentra cuando se comparan valores numéricos. Las espumas Microlen son las de celdilla más fina, seguidas en orden creciente de tamaños, por las Alveolit y las Alveolen.

Las espumas Zotefoams pueden fabricarse con tamaños que cubren prácticamente todo el rango observado para los demás materiales (entre 300 y 1000 µm), si bien los valores mínimos (alrededor de 200 µm) parece que solamente se pueden alcanzar mediante las espumas fabricadas por Microcel. El origen que explica el bajo tamaño de celdilla propio de estas espumas, es el elevado grado de reticulación con la que se producen estos materiales; este grado puede llegar al 70%, (contenido de gel) mientras que en las otras tecnologías se utilizan grados de reticulación del orden del 40%.

Espumas	Tamaño medio de	Coeficiente	Tamaño de	Fracción de
	celda ( $\Phi$ )	anisotropía (AN) <sup>*</sup>	pared (δ)	masa (f <sub>s</sub> )
NA3606.5	614	1.17	2.7	
NA3308 (v)	656	1.18	2.7	0.55
NA3306			2.8	
NA2006	463	1.21	4.8	0.59
NA2012	509	1.08	4.9	
NA1504			6.7	0.50
NA1106	418	1.18	8.9	0.52
NA0606			16.1	-
NA0604			18.5	-
Valores	532	1.16		0.54
promedio			7.57	

Tabla 8.14. Principales características de la estructura celular de las espumas NA. ÂN= R(MD)/R(ED)

Espumas	Tamaño medio de	Coeficiente	Tamaño de	Fracción de
	celda (Φ)	anisotropía (AN) <sup>*</sup>	pared (δ)	masa (f <sub>s</sub> )
TA3503			2.5	
TA3004			2.6	0.54
TA2006	235	1.16	3.5	0.39
TA1704	215	1.35	3.9	
TA1505	280	1.26	4.0	0.37
TA1504.5	259	1.13	4.3	
TA0502.1			9.4	
TA0504	228	1.32	10.0	
		1.24		0.56
Valores				
promedio	297		5.0	

Tabla 8.15. Principales características de la estructura celular de las espumas TA. AN= R(MD)/R(ED)

Espumas	Tamaño medio de celda ( $\Phi$ )	Coeficiente anisotropía (AN) <sup>*</sup>	Tamaño de pared (δ)	Fracción de masa (f <sub>s</sub> )
LD15	313	1.00	1.4	0.22
LD18	880	1.01	5.8	0.21
LD24	312	1.01	1.9	0.16
LD29	528	1.02	4.2	0.24
LD33	424	1.00	3.6	0.28
LD60	773	1.02	10.3	0.24
Valores promedio	538	1.01	4.53	0.23

Tabla 8.16. Principales características de la estructura celular de las espumas LD. AN= R(Z)/0.5(R(X)+R(Y))

Espumas	Tamaño medio de	Coeficiente	Tamaño de	Fracción de
	celda (Φ)	anisotropía (AN) <sup>*</sup>	pared (δ)	masa (f <sub>s</sub> )
PE40	263.4	1.05	1.1	0.30
PE30	255.2	1.02	1.2	0.31
PE20	213.5	0.98	1.5	0.33
PE15	162.0	1.02	2.0	0.33
Valores promedio	224	1.02	1.45	0.32

Tabla 8.17. Principales características de la estructura celular de las espumas PE. ÂN= R(Z)/0.5(R(X)+R(Y))

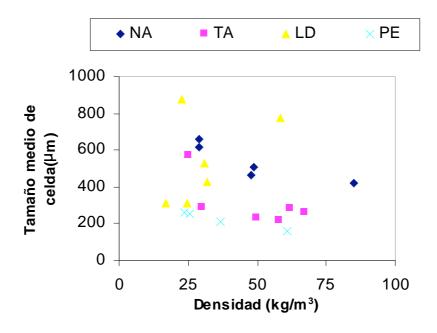


Figura 8.5. Tamaño de celda en función de la densidad

El coeficiente de anisotropia (AN) es característico de cada tipo de proceso, es decir no muestra una tendencia definida al analizar su valor en función de la densidad de las espumas (ver tablas 8.14-8.17). Por esta razón, se puede utilizar el valor promedio para caracterizar cada tipo de material.

En orden creciente de grado de anisotropía tenemos las espumas LD que presentan un valor de 1.01, (es decir una diferencia porcentual entre los tamaños de celda en diferentes direcciones del 1%), las espumas PE con una valor de 1.02, las espumas Alveolen con un valor de 1.16% y las Alveolit con valores de 1.24 (es decir una diferencia porcentual entre los tamaños de celda en diferentes direcciones del 24%).

Por lo tanto, podemos afirmar que los procesos de disolución de nitrógeno gas y de modelo por compresión dan lugar a materiales prácticamente isótropos en relación a su estructura celular, siendo los materiales fabricados en el proceso semicontinuo claramente anisótropos.

La propia geometría productiva utilizada en los procesos semicontinuos (ver capítulo 3) hace necesaria la aplicación sobre el material de un esfuerzo en la dirección de

procesado durante su espumado, este esfuerzo genera un alargamiento de las celdas en dicha dirección, y por lo tanto un material con topología celular anisótropa. Por otra parte, en los procesos por lotes, (Zotefoams y Microcel) en los cuales el espumado se realiza en un molde cerrado no existe una dirección privilegiada; es por esto que las espumas resultantes se caracterizan por una elevada isotropía.

Es necesario recordar en este punto, que un análisis más detallado de las espumas PE, en el que se consideren los valores de planchas obtenidas de un bloque, y no los valores promedios a lo largo de un bloque que estamos utilizando en este apartado (ver capítulo 5.3) permite ver que este grado de isotropía, siempre pequeño, no es constante a lo largo de los bloques y que tiene efectos interesantes en las propiedades.

# 8.3.2.1. Tamaño de pared y fracción de masa en las aristas.

El tamaño medio de celda crece con la densidad, de manera aproximadamente lineal en los procesos de espumado en los que la expansión se realiza a partir de la descomposición de la azodicarbonamida (espumas NA, TA y PE) (tablas 8.14-8.17). En el caso de las espumas Zotefoams, no se cumple dicha regla ya que para una densidad fija es posible fabricar espumas con diferentes tamaños de celda y por lo tanto tamaños de pared variables.

La fracción de masa en las aristas celulares se puede considerar una característica de cada proceso; los resultados experimentales muestran que su valor es aproximadamente constante independientemente de la densidad. Los valores numéricos promedio se recogen en las tablas 8.14- 8.17, e indican que los materiales con una mayor fracción de masa en aristas son los Alveolit, (0.56), seguidos de los Alveolen (0.54) y de los Microlen (0. 32). Por último las espumas con una distribución más homogénea de la masa entre aristas y celdas son los materiales Zotefoams con un valor de fs de aproximadamente 0.23. Una vez más, los materiales con una estructura más homogenea son los fabricados según el proceso de disolución de nitrógeno gas.

#### 8.3.2.2. Forma de las celdas.

Como ya mencionamos en el apartado 5.3, para un geometría celular dada se ha demostrado<sup>4</sup> que la ecuación que relaciona el tamaño medio de celda ( $\Phi$ ), el tamaño de pared ( $\delta$ ), la fracción de material en las aristas ( $f_s$ ), la densidad del material ( $\rho$ ) y la densidad del polímero base ( $\rho_s$ ) es:

$$(1-f_s)\frac{\rho}{\rho_s}\Phi=C\delta$$

ecuación en la cual C es una constante que depende de la geometría de las celdas y que toma valores de 3.46 para dodecaedros pentagonales y de 3.348 para tetracaidecaedros <sup>5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17</sup>. Si realizamos los ajustes correspondientes para cada tipo de material se obtienen los valores numéricos de la tabla 8.18.

Tipo espuma	А	С	$R^2$
NA	5.45	1.29	0.92
TA	-0.90	2.18	0.95
LD	-1.43	3.66	0.98
PE	1.21	3.04	0.99

Tabla 8.18. Valores de la ordenada en el origen (A), de la pendiente (C) y del coeficiente de correlación al cuadrado (R<sup>2</sup>)

en el ajuste de los datos experimentales a la ecuación 
$$(1-f_s) \frac{\rho}{\rho_s} \Phi = C \delta$$

Los resultados muestran que los valores de C dependen del tipo de proceso utilizado, así para las espumas NA y TA estos valores distan considerablemente de los teóricos correspondientes a celdas con formas poliédricas. Por otro lado para las muestras LD y las PE los valores son más próximos a los correspondientes a dodecaedros pentagonales o tetracaidecaedros.

Estos resultados numéricos concuerdan con las apreciaciones cualitativas que hacíamos notar al comenzar el estudio de la estructura celular de estos materiales. Celdas con forma poliédrica en espumas LD y PE y cerdas alargadas y sin una forma definida para materiales TA y NA.

Una forma más directa de observar la forma de las celdas es realizar un ataque químico (análogo al descrito en 8.3.1.2) intenso sobre la espuma. Bajo estas condiciones se pueden hacer desaparecer las paredes de las celdas, dejando únicamente las aritas de las mismas y pudiéndose observar directamente la geometría celular. En la figura 8.6. se recogen dos ejemplos que se corresponden con las espumas LD, la celda de la sección a de la figura tiene caras pentagonales y hexagonales, y la de la sección b hexagonales y cuadradas y por lo tanto ambas celdas tienen formas similares a las de los dodecaedros pentagonales y a la de los tetracaidecaedros.

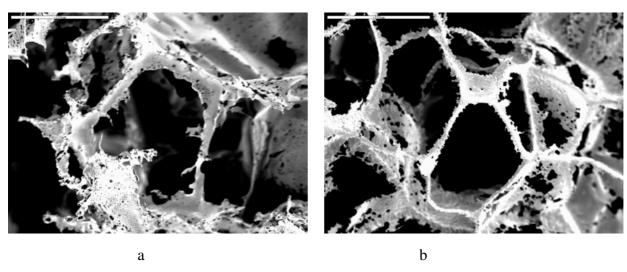


Figura 8.6. Micrografías de celdas individuales de las espumas bajo estudio. a) Espuma HD30, b) Espuma LD18.

#### 8.4.2.4. Restos de agente espumante en la estructura celular.

Tres de los cuatro procesos bajo análisis están basados en la descomposición de la azodicarbonamida. Este compuesto, es sin duda el más utilizado en la producción de poliolefinas. Durante el procesado se mezcla con el polímero a una temperatura inferior a la de descomposición de dicho agente. Cuando posteriormente se alcanza esta última temperatura, el compuesto se descompone dejando un residuo de aproximadamente el 67% del peso inicial, formado por diurea, urazoles, acido cianúrico y otros componentes similares<sup>18,19</sup>. Una tercera parte de la masa original se convierte en una mezcla de gas que contiene, principalmente, un 65 % de nitrógeno y un 32 % de dióxido de carbono. En la práctica se necesitan entre 5 y 5.5 kg de agente espumante para producir un metro cúbico de espuma de 32 kg/m³. Los residuos son del orden de 3 a 3.5 kg, valores

que representan un porcentaje importante (9-10%) frente a la cantidad de polímero sólido.

Por lo tanto es de esperar que en los materiales producidos mediante los procesos semicontiunos y en el de moldeo por compresión aparezcan residuos de dicho agente. En la figura 8.7. se muestra un ejemplo de dicho residuo que se puede visualizar en las micrografías SEM.

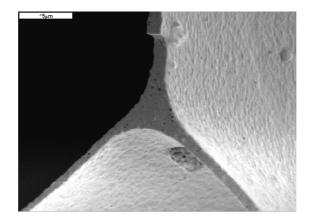


Figura 8.7. Restos de agente espumante en una espuma Microlen (PE20(3))

En las espumas producidas mediante nitrógeno gas estos restos lógicamente no aparecen, ya que en este caso el agente espumante es nitrógeno.

# 8.4. Propiedades Físicas

# 8.4.1. Conductividad Térmica

Los resultados experimentales descritos en este apartado se obtuvieron tal y como se describe en apartado 4.2.2.1, para una temperatura promedio de 24°C y en muestras dispuestas de tal forma que el flujo de calor se transmite en la dirección del espesor de

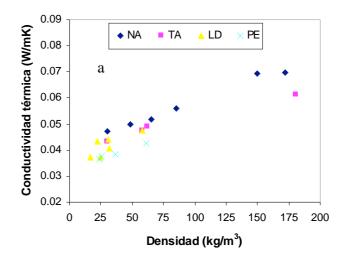
los materiales ( dirección ED, para las espumas NA y TA, y dirección Z para las espumas LD y PE).

El análisis comparativo entre los distintos materiales se puede establecer mediante los datos experimentales determinados a la temperatura de 24°C. En la figura 8.8a se recogen dichos valores en función de la densidad de las espumas en el rango entre 0 y 200 kg/m³; la figura 8.8b es una vista detallada de la figura previa en un rango de densidades más estrecho, entre 0 y 75 kg/m³

Las figuras sugieren las siguientes tendencias.

- Para todos los métodos de fabricación existe un evidente incremento de la conductividad térmica como función de la densidad.
- ii. Para una densidad fija las conductividades se ordenan de mayor a menor según la relación:

$$\lambda$$
 (NA)>  $\lambda$  (TA) $\geq\lambda$  (LD)>  $\lambda$  (PE)



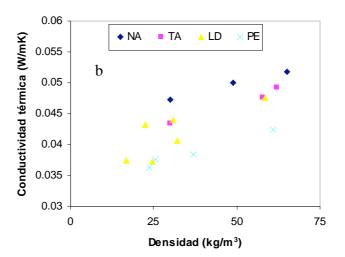


Figura 8.8. Conductividad térmica a 24 °C en función de la densidad para espumas fabricadas mediante los diferentes procesos. A) rango de densidades entre 0 y 200 kg/m³, b) rango de densidades entre 0 y 75 kg/m³

Por lo tanto podemos concluir que si estuviésemos buscando el mejor aislante térmico de entre los materiales considerados, deberíamos elegir las espumas producidas por Microcel. Las diferencias porcentuales entre los valores numéricos para unos y otros materiales son las siguientes, (densidades por debajo de 80 kg/m³):

PE-LD..... ...7.32%

PE-TA.....17.2%

PE-NA.....24.6%

Por otra parte, un efecto que se debe considerar, es el efecto que el espesor de las muestras tiene sobre esta propiedad. Diversos autores<sup>20,21,22</sup>y resultados propios (figura 8.9) muestran que debido al efecto del término radiativo la conductividad térmica de las espumas de poliolefinas se incrementa conforme lo hace el espesor de las muestras, hasta alcanzar valores constantes para espesores de unos 20 mm. Dado que las espumas de menor espesor son las fabricadas por Sekisui Alveo BV (NA y TA) es de esperar que si hubiésemos podido comparar materiales con espesores similares las diferencias comentadas previamente hubiesen sido incluso superiores.

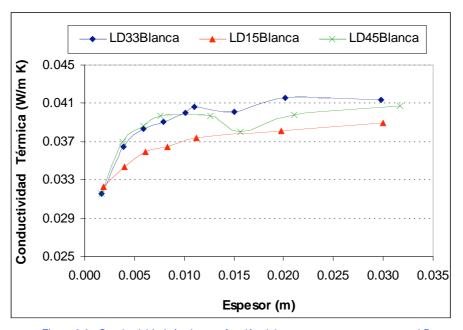


Figura 8.9. Conductividad térmica en función del espesor, para tres espumas LD

Para buscar una explicación a los diferentes valores de conductividad para los distintos procesos, debemos recurrir a la discusión establecida en el capítulo 6 sobre la conductividad térmica. Introducíamos en dicho capítulo la ecuación siguiente, que nos permitía estimar la conductividad térmica ( $\lambda$ ) del material en términos de diferentes parámetros medibles o estimables.

$$\lambda = V_{g} \lambda_{g} + \frac{1}{3} (2 - f_{s}) V_{s} \lambda_{s} + \frac{4\sigma T_{m}^{3} L}{1 + (L_{\phi}) (\frac{1}{T_{N}} - 1)}$$
(8.1)

donde  $V_g$  es la fracción en volumen de gas,  $V_s$  es la fracción en volumen de polímero,  $\lambda_g$  y  $\lambda_s$  son las conductividades térmicas del gas y del polímero respectivamente,  $f_s$  es la fracción de masa en las aristas, L es el espesor de la muestra,  $\phi$  el tamaño medio de celda,  $T_m$  la temperatura y  $\sigma$  la constante de Stephan-Boltzmann.

Además,  $T_N$  venía definido por la ecuación 8.2:

$$T_{N} = \frac{(l-r)}{(l-rt)} \left[ \frac{(l-r)t}{(l+rt)} + \frac{(l-t)}{2} \right]$$
(8.2)

cuyo valor dependía del índice de refracción (w) a través de la ecuación:

$$r = \left(\frac{w-1}{w+1}\right)^2 \tag{8.3}$$

y también del espesor de pared celular ( $\delta$ ),

$$t = e^{\left(-a\delta\right)} \tag{8.4}$$

donde a es el coeficiente de extinción del polímero que forma las paredes de las celdas

Los dos primeros términos en 8.1, se corresponden con las contribuciones respectivas de la fase gaseosa y sólida a la conductividad. Para una densidad fija dichos términos serán similares y por lo tanto espumas de similar densidad no deberían tener diferentes conductividades si solo estos dos términos controlaran los mecanismos de transmisión del calor.

Sin embargo, ya hemos mencionado que debido a la elevada presencia de aire, el mecanismo de radiación también condiciona la capacidad de aislamiento térmico de estos materiales. El tercer término en la ecuación 8.1 predice dicho mecanismo. En la figura 8.10, se representan los valores teóricos predichos por esta ecuación en función del tamaño medio de celdilla para la espuma LD18 con diferentes fracciones de masa en las aristas. Como se puede observar la conductividad térmica aumenta con el tamaño

promedio de la celda, este es consecuencia de la dependencia del término de radiación de dicho característica estructural.

Como quedó puesto de manifiesto en el apartado 8.4, las espumas Microlen eran las de menor tamaño medio de celda y como consecuencia de ello son las que presentan una mayor capacidad de aislamiento térmico.

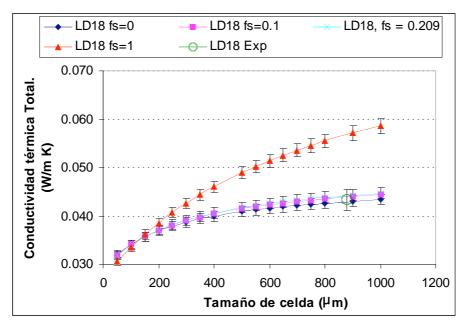


Figura 8.10. Variación de la conductividad térmica total predicha por la ecuación 8.1 en función del tamaño de poro y para distintos valores de f<sub>s</sub>. Se incluye el valor experimental obtenido para la espuma LD18

En una aplicación industrial donde exista un requerimiento de aislamiento térmico, si pensamos únicamente en esta propiedad, el material que se debe seleccionar sería la espuma Microlen.

# 8.4.2. Expansión térmica.

Además de las aplicaciones citadas en el capítulo 2, las espumas de poliolefinas se utilizan en el embalado de productos microelectrónicos<sup>23</sup>, 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<sup>24</sup>. 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.

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<sup>-4</sup> K<sup>-1</sup> y 2.2 10<sup>-4</sup> K<sup>-1</sup> . La fase gaseosa es aire y su coeficiente de expansión lineal a la temperatura ambiente es de 1.2 10<sup>-3</sup> K<sup>-1</sup>

En trabajos previos realizados en nuestro Departamento, se determinó que el coeficiente de expansión térmica (α) en espumas de poliolefinas de poro cerrado producidas en un proceso de extrusión; toma valores entre los de las fases componentes<sup>27</sup>. En dicho trabajos se propuso una relación empírica para el coeficiente de expansión que tiene la forma:

$$\alpha = \alpha_1 \exp\left(\frac{-\rho_f}{c}\right) + \alpha_2 \left(1 - \exp\left(\frac{\rho_f}{c}\right)\right)$$
 (8.5)

en la cual  $\alpha$  es el coeficiente de expansión de la espuma y  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  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.

Para bajas densidades, menores de aproximadamente 60 kg/m³, el coeficiente de expansión térmica es bastante mayor que el del material sólido. Este resultado se debe a que en este rango de densidades la expansión del gas en el interior de las celdas influye considerablemente en al respuesta global del material. Se combina dos efectos, una elevada proporción de gas y una baja resistencia mecánica de las paredes celulares (que son muy delgadas en este rango de densidades), que dan lugar a la expansión de las celdas.

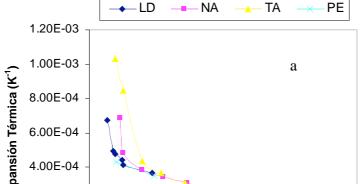
Para espumas de densidad superior, mayor que aproximadamente 60 kg/m<sup>3</sup>, el coeficiente de expansión térmica tiende a aproximarse al correspondiente al polímero base. Este hecho se debe a que por una parte la proporción de gas disminuye y por otra la resistencia de las paredes celulares se incrementa, por lo que el efecto de expansión se ve limitado.

La discusión previa va a permitir permite analizar los resultados experimentales para el coeficiente de expansión térmica, medido entre 5 y 25°C<sup>28</sup> (figura 8.11). Se escogieron estas bajas temperaturas para evitar cualquier tipo de mecanismo de relajación que pueda presentar el polímero base de forma que la respuesta de la espuma dependiese fundamentalmente de su estructura celular. Una vez más se eligió la dirección del espesor de las muestras como dimensión a caracterizar.

Como se puede observar en la figura 8.11, para densidades superiores a aproximadamente 60 kg/m<sup>3</sup> todos los materiales analizados presentan valores del coeficiente de dilatación térmica muy similares. Esto se debe a que todos ellos están fabricados a partir de polietileno de baja densidad y es esta formulación base la que condiciona el coeficiente en este rango de densidades.

Por debajo de los 60 kg/m<sup>3</sup>, aparecen diferencias entre muestras fabricadas por los diferentes procesos. En particular se observa que ordenando los materiales según valores decrecientes de su coeficiente de expansión se tiene:

 $\alpha(TA) > \alpha(NA) > \alpha(LD) \ge \alpha(PE)$ 



306

Figura 8.11 Coeficiente de expansión lineal entre 5 y 25º como función de la densidad. a) En el rango de 0 a 250 kg/m³, b) en el rango entre 0 y 75 kg/m³.

Las diferencias entre unos y otros productos se deben a la distinta resistencia mecánica de las celdas, en la dirección de medida (ED para espumas NA y TA y Z para espumas LD y PE). Una menor resistencia en esa dirección daría lugar a un mayor coeficiente de expansión. Para verificar este efecto es necesario comprobar que el módulo de elasticidad de las espumas determinado en la misma dirección sigue una tendencia contraria a la expuesta para el coeficiente de expansión. Veremos este resultado en el aparatado siguiente.

Desde un punto de vista aplicativo, para densidades por encima de los 60 kg/m³ todos los materiales se comportan de manera análoga; por debajo de estas densidades los materiales con mejores propiedades (menor coeficiente de expansión) son los Microlen, seguido de los Zotefoam., los materiales NA y especialmente los TA presentan elevados valores del coeficiente de dilatación. Lógicamente estos resultados son validos en tanto en cuanto estemos interesados en la dilatación térmica en la dirección de medición; debido a la elevada anisotropía de los materiales NA y TA los resultados en las direcciones TD y ED podrían ser completamente diferentes.

# 8.4.3. Propiedades Mecánicas a bajas velocidades de deformación.

Una primera caracterización del comportamiento mecánico de un material celular se obtiene a partir de ensayos esfuerzo-deformación a bajas velocidades de solicitación. Como mencionábamos en el capítulo cuarto, estos ensayos se suelen realizar en una máquina universal de ensayos, con una geometría de compresión plana, a velocidades moderadamente bajas (0.1 s<sup>-1</sup>) y temperatura ambiente (23°C). Salvo que se indique lo contrario todos los ensayos se realizaron comprimiendo las planchas de espumas en la dirección de su espesor (dirección ED para las espumas TA y NA y dirección Z para las espumas Zotefoams y Microlen).

Con el fin de afrontar el estudio comparativo que abordamos en este capítulo, este tipo de ensayos resultan especialmente atractivos, dado que los resultados de los mismos no van a depender de forma importante del espesor de las muestras. Recordemos en este punto que los ensayos de impacto, tanto en indentación como en geometría de compresión (aparatado 7.2), dependen de manera sensible de los espesores de las muestras. Por esta razón, se toman estos ensayos como base comparativa entre los diferentes materiales.

En las figuras 8.12 y 8.13 se recogen las curva esfuerzo-deformación de ensayos realizados bajos las condiciones citadas para muestras de similares densidades producidos mediante las distintas tecnologías.

En la zona de bajas y medias deformaciones, los resultados indican que las muestras PE presentan los mayores valores de los esfuerzos, seguidas por las espumas LD y NA,;por último las muestras con menor resistencia mecánica son las TA.

Para deformaciones superiores las diferencias entre unos y otros materiales se reducen considerablemente.

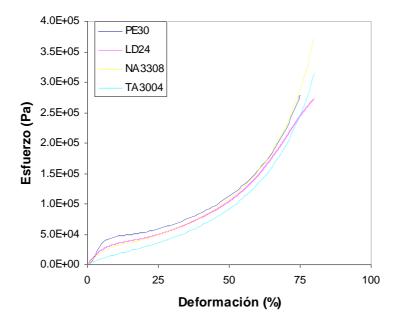


Figura 8.12 Curvas esfuerzodeformación para muestras de similar densidad (24 kg/m³), fabricadas mediante distintos procesos

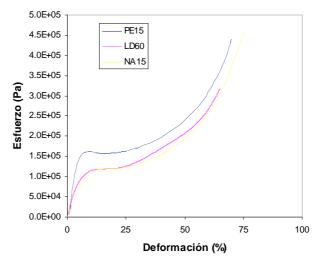
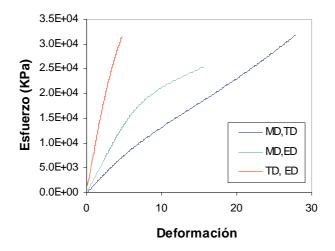


Figura 8.13 Curvas esfuerzodeformación para muestras de similar densidad (60 kg/m³), fabricadas mediante distintos procesos

Un resultado interesante aparece cuando se evalúan las propiedades mecánicas de las espumas TA en ensayos de compresión plana para diferentes direcciones. En este caso los ensayos se realizaron en muestras cúbicas de 5 mm de lado, en un analizador dinámico mecánico DMA7-Perkin Elmer en geometría de platos paralelos.)

Los resultados se recogen en la figura 8.14. Para bajas deformaciones la resistencia mecánica de la espuma es considerablemente superior cuando el ensayo se realiza comprimiendo las celdas en aquella dirección en la que están alargadas.



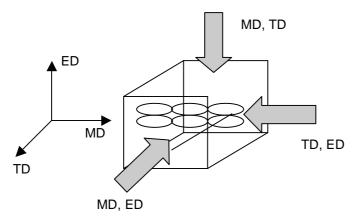
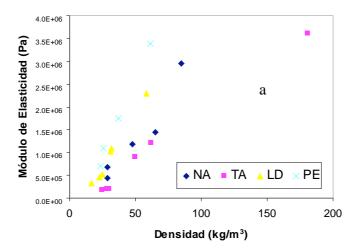


Figura 8.14. Curvas esfuerzo-deformación para la espuma TA3005. Se indica la dirección de compresión para cada caso.

En el apartado 7.1. se discutían los principales mecanismos que controlaban la respuesta mecánica de los materiales celulares. El comportamiento mecánico se caracterizaba por la presencia de tres zonas: la zona elástica en el rango de bajas deformaciones (<5%), la zona tras el colapso (entre un 5 y un 60% de deformación) y la de densificación (por encima del 60%). Se mencionaba en ese apartado que la geometría celular tiene un papel significativo en la respuesta del material a bajas

deformaciones, donde los mecanismos que controlan dicho comportamiento son la flexión de las aristas y la tracción de las paredes celulares.

El hecho previo explica que las principales diferencias entre el comportamiento de los diferentes materiales se concentre en las bajas deformaciones y que por esta razón hayamos escogido el módulo de elasticidad como magnitud más significativa para evaluar las posibles diferencias entre las respuestas de espumas fabricadas según distintas tecnologías productivas.



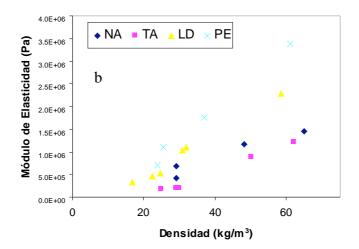


Figura 8.15 Módulo de elasticidad de los diferentes materiales bajo estudio como función de la densidad. a) en el rango hasta 200 kg/m³ b) En el rango hasta 75 kg/m³.

En las figura 8.15 se han representado los módulos de elasticidad como función de la densidad. Por una parte se observa que para todos los procesos de fabricación existe un incremento evidente de la resistencia mecánica con de la densidad Además,

aparecen claras diferencias entre la respuesta de materiales de diferentes empresas. En orden decreciente de módulos se tiene la tendencia.

Las diferencias porcentuales para espumas de densidades similares son las siguientes:

Densidad 25 kg/m<sup>3</sup>

PE-LD 24 %

PE-NA 40 %

PE-TA 74 %

Densidad 60 kg/m<sup>3</sup>

PE-LD 32 %

PE-NA 57 %

PE-TA 64 %

De una manera análoga a como sucedía con las propiedades térmicas, estos resultados muestran el importante efecto que los procesos de producción pueden tener sobre las propiedades físicas.

Cualitativamente, no es difícil explicar algunas de las tendencias previas. Así por ejemplo, es bastante intuitivo pensar que las espumas TA, cuyas celdas están claramente elongadas en la dirección MD, presentan los menores valores del módulo de Young cuando medimos en la dirección ED. De manera similar se puede entender las diferencias entre muestras NA y LD, éstas últimas con una estructura celular homogénea y caracterizada por una elevada isotropía presentan una mayor resistencia mecánica.

Sin embargo no es tan sencillo explicar los mayores valores de módulo de las muestras PE, frente a las LD. Ambas estructuras celulares son homogéneas y prácticamente isótropas, y dado que los dos materiales presentan composiciones químicas análogas no debería haber grandes diferencias entre su respuesta mecánica. Existen dos posibles argumentos que podrían tener relación con este sorprendente resultado. Por una parte, las espumas PE presentan mayores grados de entrecruzamiento, hecho que debería

mejorar la resistencia mecánica de las paredes celulares. Por otra, cuando se abordaba el estudio detallado de la estructura celular (apartado 5.2), se observó que la parte central de los bloques presentaba celdas alongadas en la dirección del eje z, es decir en la dirección en la que se realizaron los ensayos de compresión. Como hemos visto previamente en este apartado (figura 8.14) este efecto mejora considerablemente la respuesta mecánica en el rango de bajas deformaciones.

La discusión previa se ve apoyada por los resultados del capítulo 7.3, en los que veíamos la anisotropía mecánica de las espumas PE (figura 17). Estos materiales presentaban una mejor respuesta en la dirección Z, debido a la ligera orientación promedio de las celdas en dicha dirección.

#### 8.5. Selección de materiales.

Comenzábamos esta memoria (capitulo 1) remarcando la importancia que en este trabajo de investigación tenía del concepto "diseño de materiales". Queremos finalizarla inistiendo en este aspecto fijándonos en el grupo concreto de materiales objeto de nuestras investigaciones; "las espumas de polietileno reticuladas".

En el análisis comparativo realizado, de una manera global podemos observar un hecho extraordinariamente significativo. Las diferencias encontradas en las propiedades ente materiales fabricados desde distintas tecnologías, se basan fundamentalmente en las peculiares estructuras celulares que surgen de cada proceso; el tamaño de celda, la forma de las celdas, y el grado de anisotropia son el principal origen de las diferencias encontradas.

Si nos centramos en propiedades tales como el asilamiento térmico y la resistencia mecánica lo resultados indican que la geometría celular óptima debería tener las siguientes características:

- 1. Tamaño de celda lo menor posible
- 2. Celdas con formas poliédricas

3. Celdas alargadas en la dirección de medida.

Por supuesto esta geometría óptima en una dirección de medida no lo sería en la dirección perpendicular.

Además de la topología celular óptima se debería elegir la composición química y la densidad más adecuada. El primer aspecto no lo hemos considerado en este trabajo, si bien ha sido ya evaluado en trabajos previos. El segundo, la densidad, pasa por el conocimiento de los requerimientos específicos de la aplicación concreta que se desee resolver.

Por otra parte, para concretar estas ideas, presentamos brevemente diversas aplicaciones en las cuales estos materiales son importantes. Nos limitamos a presentar un guía general, sin entrar en detalles técnicos específicos, que pasarían por evaluar un elevado número de casos, estimar costes, introducir parámetros específicos de cada aplicación, etc.

# 8.5.1. Aislamiento térmico en paredes, techos y tubos en el sector de la construcción.

Los requerimientos técnicos más importantes que se deben analizar en estos casos son:

- 1. Conductividad térmica.
- 2. Temperatura máxima de utilización
- 3. Posibilidad de mecanizado y termoconformado.
- 4. Posibilidad de disponer de elevados espesores
- 5. Resistencia a la fluencia.

De ente los materiales analizados las espumas Microlen serían en este caso la mejor elección, ya que presentan menores conductividades térmicas. Por otra parte este tipo de tecnología permite producir materiales de elevado espesor, sin recurrir a procesos adicionales de laminado de planchas. En cuanto a su temperatura máxima de utilización (≈100°) es muy similar al de las otras espumas y su resistencia a la fluencia es también comparable para una densidad adecuada.

Los valores numéricos concretos de los requerimientos previos en cada aplicación han de condicionar la densidad del material elegido. No menos importante sería el factor costos que no vamos a implementar en esta estimación cualitativa.

#### 8.5.2. Materiales para embalajes y protección corporal

Los requerimientos fundamentales que se deben analizar en estos casos son:

- 1. Absorción de energía
- 2. Resistencia a la fluencia
- 3. Aspecto
- 4. Máxima temperatura de utilización.
- 5. Posibilidad e fabricar elevados espesores
- 6. Posibilidad de mecanizado.

En este contexto se puede decir que las espumas Microlen y Zotefoam presentarían capacidades similares. Dadas las similares propiedades mecánicas de ambas las diferencias entre la absorción de energía no sería excesiva. Ahora bien, dado que normalmente estos embalajes basados en poliolefinas reticuladas se usan para el empaquetado de productos de elevado valor específico, el aspecto exterior es importante y en esta idea la espumas Zotefoams son más adecuadas, debido a su mayor gama de colores y a la posibilidad de variar el tamaño de celdilla que puede mejorar la apariencia del embalaje.

#### 8.5.3. Fabricación de juguetes.

Las condiciones generales exigibles a espumas para este tipo de aplicaciones son:

- 1. Libres de agentes tóxicos
- 2. Moderadas propiedades mecánicas
- 3. Buen aspecto, color, etc.

Sin entrar en los agentes tóxicos, claramente eliminados en el polímero de partida se puede decir que en este tipo de aplicaciones las espumas Zotefoams son claramente las indicadas por estar libres de restos de agente espumante y reticulante y admitir un amplio rango de colores. Los materiales fabricados por Microcel son en este caso los menos adecuados por presentar restos de ambos tipos de aditivos. Los materiales de Alveo, que solo presentan restos de espumante serían en este caso más adecuados que los de Microcel.

#### 8.5.4. Juntas, materiales termoconformados para el sector de la automoción.

En este caso los requerimientos más importantes serían:

Bajos espesores

Posibilidad de termoconformado y laminado

Estabilidad térmica

Baja absorción de agua

Para este tipo de situaciones las espumas óptimas son las fabricadas por Alveo, que se caracterizan por un bajo espesor sin necesidad de etapas de cortado y una elevada facilidad de termoconformado.

Otro importante aspecto a recalcar es que los mecanismo físicos que se han ido comprendiendo y analizando a lo largo de estos trabajos de investigación, son propios de los materiales espumados, no solamente para aquellos basados en poliolefinas sino también los basados en poliuretanos, PVC, e incluso en aquellos a los que se presume

un gran futuro, basados en metales y cerámicas. Por esta razón muchas de las tendencias encontradas son directamente extrapolables a un grupo mucho más amplio de materiales cuyo punto común es la presencia de dos fases, una de las cuales, mayoritaria en volumen, es gaseosa. Es este un punto importante en las investigaciones que se han comenzado a realizar en nuestro Departamento en el tema "Espumas Metálicas".

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Rodríguez Pérez, M. A., Propiedades Térmica y Mecánicas de Espumas de Poliolefinas, Tesis Doctoral, 1998.

 $<sup>^2</sup>$  .- Almanza, O., Caracterización y Modelización de las Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de con Base Polietileno.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>.-Mark, J. E., Eisenberg, A., Graessley, W. W., Mandelkern, L, Samulski, E. T., Koenig, J. L., Wignall, G. D., Physical Properties of Polymers, 2<sup>nd</sup> Edition, ACS Professional Reference Book, 1993.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Gibson, L. J., Ashby, M. F., Cellular Solids: Structure and Properties, Cambridge University Press, England, pp. 19-20,

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Hooke, R.E., Micrographia, The Royal Society, London, p.112, 1664.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> .-Kelvin, L., Phil. Mag., **24**, 503, 1887.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>.-Darwin, C., Origen of Species, 6<sup>th</sup> edn, p. 99, 1852.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> .-Cowin, S. C., Journal of Materials Science, **26**, 5155, 1991.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Gibson, L. J., Ahsby, M. F., Cellular Solids: Structure and Properties, Pergamon Press, Oxford, England, p. 182, 1988.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> .-Rivier, N., Phil. Mag., **47**, 545, 1983.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> .-Rivier N., Phil. Mag., **52**, 795, 1985.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> .-Rivier N., Phil. Mag., **52**, 795, 1985.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>.-Weaire, D., in Topological Disorder in Condensed Matter, de. Nimomiya, T. and Yonezawa, F., Springer-Verlag, Berlin, 1983.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> Ferro, A. C. and Fortes, M.A., Z. Kristallographie, **173**, 41, 1985.

- <sup>15</sup> Rosa, M. E. and Fortes, M.A., Acta Cryst., **A42**, 282, 1986.
- <sup>16</sup> Fortes, M.A., J. Mater. Sci., **21**, 2509, 1986.
- <sup>17</sup> Fortes, M.A., Acta Metall., **34**, 1617, 1986
- <sup>18</sup> Lasman, H.R., "Blowing Agents", Encyclopedia of Polymer Science and Technology<sup>e</sup>, John Wiley and Sons Inc., New York, 1965.
- <sup>19</sup> Rivier, N., Phil. Mag., **47**, 545, 1983.
- <sup>20</sup> .-Jones,T.T., Plastics Polym., **40**, 33, 1972.
- <sup>21</sup> Cunningham, A., Proc. Int. Dent. Heat Mass Trans., **24**, 32, 1987.
- <sup>22</sup> .-Ball, G. W., Hurd, R., Walker, M. G., J. Cell. Plasts.,**66**(2), 66-78, 1970.
- <sup>23</sup> .- Hedrick, J.; Labadie, J., Russel, T.; Hofer, D.; Wakharker, V.; Polymer, **34**, 4717, 1993.
- <sup>24</sup> .-Alveo Technical Documentation, Bahnhofstrasse 7, Luzern, Suiza.
- <sup>25</sup> Vishu, S.; "Handbook of Plastics Testing Technology", John Wiley and Sons Inc., 1984.
- <sup>26</sup> .-Weast, R. C.; "Handbook of Chemistry and Physics", 53<sup>er</sup> ed., The Chemical Rubber Co.,Ohio, 1972, 1973.
- <sup>27</sup> Rodríguez-Pérez, M. A.; Alonso, O.; Duijsens, A.; De Saja , J. A.; Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **36**, 2587, 1998.
- <sup>28</sup> Gibson, L. J., Ahsby, M. F, Cellular Solids: Structure and Properties, 2<sup>nd</sup> edition Cambridge University Press, U.K., p. 54, 1997.

# CAPITULO 9 CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES.

En el trabajo de investigación presentado en esta Memoria destacamos como conclusiones más relevantes las siguientes:

- 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 fabricados en un proceso de moldeo por compresión.
- 2. El análisis de las densidades de las espumas ha permitido observar que esta propiedad, fundamental en el comportamiento de los materiales celulares, presenta importantes variaciones a lo largo de diferentes direcciones de los bloques. Este resultado es una primera indicación de la heterogeneidad que va a caracterizar a las propiedades de los materiales bajo estudio.

La explicación a este comportamiento se debe buscar en el procesado industrial del material. Durante la etapa final de la expansión, el material comienza a tocar las paredes del molde en el cual se fabrica y ello impide el crecimiento libre de la espuma en estas zonas próximas a la superficie; este hecho limita la expansión total en estas zonas, incrementándose así la densidad. El material del centro del bloque no se ve sometido a estas limitaciones por lo que se expande en mayor medida y por tanto en esta zona la de densidad es inferior.

- 3. Los resultados experimentales relativos a la estructura microscópica en espumas permiten concluir que:
  - El grado de polietileno y de copolímero etileno acetato de vinilo utilizado en la producción de espumas, de distintas densidades, es el mismo; este importante resultado se extrae de los experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta constancia en las composiciones es muy beneficiosa de cara a un estudio científico, en el que el interés fundamental es el de extraer la máxima

información posible del efecto de la densidad y la estructura celular para incidir en las propiedades.

- La estructura celular de las espumas estudiadas es de celda cerrada, siendo el grado de anisotropía bajo. Además las celdas presentan formas que se asemejan a dodecaedros pentagonales. Ahora bien el tamaño de las celdas presenta variaciones a lo largo del espesor de los bloques; así se ha comprobado que la celdilla tiene menor diámetro en la zona central y superior cerca de las superficies. El origen de estas diferencias parece análogo al que condiciona una densidad variable a lo largo de los bloques.
- Las espumas fabricadas con este tipo de tecnología presentan un elevado grado de orientación molecular en su fase cristalina, que varía a lo largo del espesor de los bloques, siendo superior en el centro de los mismos. Se ha correlacionado este hecho microscópico con propiedades macroscópicas como la expansión térmica a temperaturas próximas a la de fusión y las variaciones dimensionales en planchas extraídas de los bloques.
- 4. Los resultados experimentales macroscópicos, referentes a las propiedades térmicas y mecánicas de las espumas en estudio, permiten concluir que:

# Propiedades térmicas

- La conductividad térmica varía apreciablemente a lo largo de los bloques. Así se ha probado que las planchas extraídas de la zona central presentan mayores valores de la conductividad, mientras que en las planchas de superficiales seste valor se minimiza y por ello son mejores en su utilización como aislantes térmicos. El análisis de los mecanismos de transmisión del calor, conducción a través del sólido, conducción a través del gas y radiación ha permitido probar que las diferencias previas son consecuencia directa de la variación del tamaño promedio de celdilla a lo largo del espesor de los bloques.
- Se ha aplicado un modelo teórico, desarrollado previamente por investigadores del grupo, a las espumas bajo estudio. En investigaciones previas este modelo

había sido considerado en el análisis de la conductividad térmica a 24°C de espumas producidas en un proceso de disolución de nitrógeno. En este trabajo se ha evaluado la validez del modelo ante dos circunstancias adicionales.

- a) Conductividad térmica de espumas producidas en un proceso de moldeo por compresión
- b) Predicciones del modelo a temperaturas diferentes de 24°C; en este trabajo se han considerado temperaturas en el rango entre 24 y 50°C.

Los resultados en ambos casos han sido adecuados, de manera que el modelo permite estimar satisfactoriamente la conductividad térmica de estas nuevas espumas

# **Propiedades Mecánicas**

Se ha considerado el comportamiento mecánico de las muestras para dos tipos de solicitaciones externas. Ensayos a baja velocidad de deformación y comportamiento frente al impacto. Los resultados más importantes son:

- Se han puesto a punto un procedimiento de ensayo de impacto por caída de dardo tanto en compresión como en indentación. Para ello se ha utilizado una torre de caída diseñada por miembros del grupo de investigación y fabricada recientemente. Además se han puesto de manifiesto algunas de las ventajas de la torre diseñada, así como algunas de las dificultades encontradas; ambas serán puntos de partida para investigaciones más ambiciosas en este ámbito.
- Se ha determinado la influencia de la densidad y de la cristalinidad en las diversas características mecánicas analizadas.
- El mecanismo que controla el módulo de elasticidad, 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. En el rango de bajas deformaciones, la contribución del gas es 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.

- El comportamiento mecánico de las espumas ensayadas depende de forma importante de la historia mecánica previa, y ello se refleja en nuestros experimentos, en una dependencia de sus propiedades mecánicas con el ciclo de carga o con el número de impacto.
- Los modelos que actualmente se manejan no son capaces de predecir con exactitud las propiedades mecánicas de estos materiales. Hemos comprobado que una de las razones de esta discrepancia es que las propiedades del material polimérico dispuesto en la espuma y en la plancha tienen propiedades físicas diferentes. Ello es debido a que la morfología del polímero en la espuma y del mismo polímero en una plancha sólida es distinta.
- Se han construido los diagramas de absorción de energía de los materiales bajo análisis para una altura de caída de 45 cm. Estos diagramas son directamente aplicables, por ejemplo, en el diseño de embalajes. Se han obtenido además diversas relaciones empíricas en torno a estos diagramas.
- Se ha establecido un protocolo de análisis para ensayos en indentación, que permite estandarizar la medida y en este contexto extraer características propias de los materiales.
- Finalmente, se ha realizado un estudio comparativo acerca de la estructura, propiedades y posibles aplicaciones de materiales producidos mediante tres tecnologías:
  - a) Proceso semicontinuo con entrecruzado por irradiación
  - b) Proceso de disolución de nitrógeno
  - c) Proceso de moldeo por compresión

En esta revisión, efectuada recogiendo los resultados de investigaciones previas del Departamento y aquellos derivados de esta investigación, se han encontrado interesantes tendencias y claras diferencias entre materiales producidos mediante las distintas tecnologías. A partir de dichas correlaciones se ha establecido una estructura celular óptima, así como una sencilla guía de selección de materiales para algunas aplicaciones. Se trata de una importante primera aproximación, que habría que matizar ante los requerimientos concretos de cada demanda industrial.

# TEMAS DE INVESTIGACIÓN PROPUESTOS.

- 1. 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 espumas microcelulares y espumas metálicas. De especial interés resultan las espumas metálicas, nuevos materiales cuya potencial capacidad no ha sido explotada hasta la fecha.
- 2. 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, que exige técnicas de medida sofisticadas (radiación sincrotron), que habrá que abordar en un futuro inmediato.
- 3. Los interesantes resultados obtenidos mediante técnicas de impacto por caída de dardo animan una investigación en este sentido, que abarque tanto materiales celulares plásticos como metálicos y que permita evaluar las capacidades como absorbentes de energía de todos estos productos ante diferentes solicitaciones externas. Impactos en indentación, flexión, compresión, diferentes energías de impacto, efectos de la temperatura, etc.
- 4. Con toda la información adquirida a lo largo de estos años de investigación, el objetivo a largo plazo sería alcanzar la posibilidad de establecer un diseño "a la carta" de materiales celulares para diversas aplicaciones.