



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA,
CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA

TESIS DOCTORAL:

**CINÉTICAS DE ESPUMACIÓN Y CONTROL DE LA
ESTRUCTURA CELULAR EN MATERIALES BASADOS EN
CAUCHO NATURAL Y POLIOLEFINAS**

Presentada por Leandra Oliveira Salmazo para optar al grado de
doctora por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:
Miguel Ángel Rodríguez Pérez
Aldo Eloizo Job

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente – FCT

Departamento de Física, Química e Biologia - DFQB

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT

TESE DE DOUTORADO

**CINÉTICAS DE ESPUMAÇÃO E CONTROLE DA
ESTRUTURA CELULAR EM MATERIAIS A BASE DE
BORRACHA NATURAL E POLIOLEFINAS**

**CINÉTICAS DE ESPUMACIÓN Y CONTROL DE LA
ESTRUTURA CELULAR EN MATERIALES BASADOS EN
CAUCHO NATURAL Y POLIOLEFINAS**



LEANDRA OLIVEIRA SALMAZO

Valladolid - Espanha
2015

LEANDRA OLIVEIRA SALMAZO

CINÉTICAS DE ESPUMAÇÃO E CONTROLE DA
ESTRUTURA CELULAR EM MATERIAIS A BASE DE
BORRACHA NATURAL E POLIOLEFINAS

CINÉTICAS DE ESPUMACIÓN Y CONTROL DE LA
ESTRUCTURA CELULAR EN MATERIALES BASADOS EN
CAUCHO NATURAL Y POLIOLEFINAS

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP/Brasil – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais e para obtenção do título de Doutor em Ciências Física pela Universidad de Valladolid - UVA/Espanha sob a orientação do Prof. Dr. Aldo Eloizo Job (UNESP) e do Prof. Dr. Miguel Ángel Rodríguez Pérez (UVA).

Valladolid - Espanha
2015

Oliveira Salmazo, Leandra.

Cinéticas de espumação e controle da estrutura celular em materiais a base de borracha natural e poliolefinas / Leandra Oliveira Salmazo, 2015
241 f. : il.

Orientador: Aldo Eloizo Job/ Miguel Ángel Rodríguez Pérez

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2015

1. Poliolefinas. 2. Borracha natural. 3. Espumas poliméricas. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia. II. Título.



ACTA DE DEFENSA DE TESIS DOCTORAL

Universidad de Valladolid

Presidente:

Dr./Dra. JOSÉ ANTONIO DE SABA

1º Vocal:

Dr./Dra. MÓNICA ARDANAY ROTO

2º Vocal:

Dr./Dra. PAULO NORONHA LISBOA

3º Vocal:

Dr./Dra. ADEMIR JOSÉ ZATTERA

Secretario:

Dr./Dra. JOSÉ LUIS RUIZ HERRERO

En VALLADOLID a 12 de MAYO de 2015, en la Facultad/Escuela CIENCIAS

siendo las 16:30 horas, se reúne el Tribunal examinador nombrado por el Rector Magnífico de la Universidad de Valladolid, constituido por los miembros que al margen se relacionan, para evaluar la tesis doctoral de:

D/Dª LEANDRA OLIVEIRA SALMAZA

realizada bajo la dirección del Dr./Dra. MIGUEL ÁNGEL RODRÍGUEZ PÉREZ / Dr. ALDO FLOREZ JAB

titulada: CINÉTICAS DE ESPUMACIÓN Y CONTROL DE LA ESTRUCTURA CELULAR EN MATERIALES BASADOS EN CAUCHO NATURAL ROTO

Efectuada la exposición y defensa, y contestadas por el doctorando las cuestiones formuladas, el Tribunal, previo informe de sus miembros, otorga a dicho trabajo la calificación global de:

SOBREPALLENTE

(Art. 14.7 del R.D. 99/2011, de 28 de enero, modificado por RD 534/2013, de 12 de julio)

A continuación, cada miembro del tribunal emite un voto secreto proponiendo, si procede, la obtención de la mención "cum laude". Estos votos son introducidos en un sobre, que queda cerrado y firmado en la solapa por todos los miembros del tribunal.

Seguidamente el Sr. Presidente convoca a todos los miembros en una nueva sesión para proceder al escrutinio de los votos, el día 12 a las 18:15 horas en la Facultad/Escuela CIENCIAS

Sin más asuntos que tratar, se levanta la sesión a las 17:10 horas.

El Presidente,

El Secretario,

1º Vocal,

2º Vocal,

3º Vocal,

El Alumno,

Leandra I. Salmaza



ACTA SESIÓN DE ESCRUTINIO

Universidad de Valladolid

Presidente:

Dr./Dra. JOSÉ ANTONIO DE
SAAJA

1º Vocal:

Dr./Dra. MÓNICA ORDANOVY
RABO

2º Vocal:

Dr./Dra. PABLO MONTEA
LIZBOA

3º Vocal:

Dr./Dra. ADRIÁN JOSÉ
ZATTEA

Secretario:

Dr./Dra. JOSÉ ANTONIO RUIZ
HERRERO

En VALLADOLID a 12 de MAYO de 2015., en la
Facultad/Escuela CIENCIAS, siendo
las 18:30 horas, se reúne el Tribunal examinador nombrado por el Rector
Magnífico de la Universidad de Valladolid, constituido por los miembros que al
margen se relacionan, para proceder al escrutinio de los votos emitidos sobre
la propuesta de mención "Cum Laude" a la tesis doctoral de:

D/Dª LEANDRA OLIVEIRA SALMAZO

Efectuado el escrutinio de los votos, procede conceder la mención:

"CUM LAUDE"

(Art. 14.7 del R.D. 99/2011, de 28 de enero, modificado por RD 534/2013, de 12 de julio)

Se levanta la sesión a las 18:45 horas.

El Presidente,

El Secretario,

1º Vocal,

2º Vocal,

3º Vocal,

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por la vida y por llevarme en sus brazos en todos los momentos.

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a todas las personas que me apoyaron durante el desarrollo de este trabajo y que han hecho que todo fuese posible, en especial a mis directores de tesis. Al Dr. Aldo Job que ha acompañado mi trabajo desde el periodo de master. Gracias por su orientación y amistad, por el apoyo y por luchar por mi en todos los momentos que lo he necesitado. Al Dr. Miguel Ángel Rodríguez Pérez por su orientación, por la oportunidad de trabajar en el grupo CellMat, su dedicación y esfuerzo. Sin su apoyo, confianza y motivación el desarrollo de esta investigación no hubiera sido posible.

También me gustaría expresar mi gratitud al Dr. José Antonio de Saja por el apoyo y colaboración en este trabajo. Agradezco también el esfuerzo de todos los miembros del tribunal por participar de la defensa y colaborar de alguna manera en el desarrollo de este trabajo.

A todos mis compañeros de trabajo del grupo CellMat que me han acogido de forma ejemplar, por todo el cariño, amistad y por todo lo que me han enseñado a lo largo de estos años de trabajo. A mis compañeros del grupo LTBA por la amistad y por el apoyo.

A mi equipo C.D. Boecillo. El cariño y amistad de cada miembro del equipo han sido muy importantes durante mi estancia en España.

A mi padre, mi madre, mi hermana y mis abuelos por apoyarme en todos los momentos. A mis tíos Déia y Raimundo y mis primas Juliana y Mariane. A todos mis amigos de Guaraçai y Presidente Prudente. Mi más sincero agradecimiento por vuestro apoyo.

A CAPES por la financiación y finalmente al apoyo económico recibido por parte de siguientes proyectos:

- DESARROLLO DE PLASTICOS SUB-MICROCELULARES Y NANOCELULARES: FABRICACION, ESTRUCTURA, PROPIEDADES Y POTENCIALES APLICACIONES. MAT2012-34901. Entidad que financia: Plan Nacional de Materiales, Ministerio de Economía y Competitividad de España y programa FEDER.
- DESARROLLO DE UNA NUEVA GENERACIÓN DE AISLANTES TÉRMICOS AVANZADOS BASADOS EN LA OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS POROSAS NANOCELULARES VA035U13. Entidad que financia: Junta de Castilla y León.

A *Mevion Technology* por ceder las instalaciones y hacer posible la irradiación con electrones de los precursores de las espumas de caucho natural.

ÍNDICE GENERAL

1- INTRODUCCIÓN

1.1 Marco de la tesis	4
1.1.1 Marco científico	4
1.1.2 Marco institucional	6
1.2 Resumen de las investigaciones realizadas	7
1.2.1 Influencia de parámetros de proceso en la estabilidad en estado fundido de espumas de polipropileno	7
1.2.2 Producción, caracterización y modelización de espumas de caucho natural vulcanizado con estructuras celulares anisotrópicas	8
1.2.3 Fabricación de espumas de caucho natural de baja densidad y reticuladas mediante irradiación de electrones	9
1.3 Objetivos	11
1.4 Contenido de la Tesis	12
1.5 Publicaciones y presentaciones en congresos	13
1.6 Referencias	16

2- RESUMO EM PORTUGUÊS

2.1 Introdução	22
2.2 Considerações sobre o projeto	22
2.3 Objetivos	24
2.4 Materiais e métodos de fabricação das espumas poliméricas	24
2.4.1 Espumas de polipropileno	25
2.4.2 Espumas de borracha natural vulcanizadas anisotrópicas	27
2.4.3 Espumas de borracha natural reticuladas com irradiação	28
2.5 Resultados	30
2.5.1 Espumas de polipropileno	30
2.5.1.1 Efeito do polipropileno	31
2.5.1.2 Efeito da concentração e do tipo de agente espumante	32
2.5.1.3 Estudo do conteúdo de célula aberta	33
2.5.2 Espumas de borracha natural anisotrópicas	33
2.5.2.1 Estudo das propriedades estruturais	33
2.5.2.2 Estudo das propriedades mecânicas	35
2.5.2.3 Comparação com modelos descritos na literatura	36
2.5.3 Espumas de borracha natural reticuladas fisicamente: Irradiação com elétrons	36
2.5.3.1 Estudo da influência da dose de irradiação no grau de reticulação	37
2.5.3.2 Estudo do grau de expansão	37
2.5.3.3 Análise da estrutura celular	38
2.6 Conclusões	41
2.7 Referências	44

3- REVISIÓN DE CONCEPTOS

3.1 Conceptos generales de los materiales celulares	48
3.1.1 Estructura celular.....	49
3.1.2 Densidad.....	49
3.1.3 Tamaño de celda.....	50
3.1.4 Distribución de tamaños de celda.....	51
3.1.5 Contenido de celda abierta (C).....	52
3.1.6 Anisotropía.....	52
3.1.7 Fracción de masa en las aristas (f_s).....	53
3.2 Etapas básicas de un proceso de espumado	53
3.2.1 Nucleación.....	54
3.2.2 Crecimiento celular.....	56
3.2.3 Mecanismos de degeneración de la estructura celular.....	57
3.2.4 Estabilización.....	59
3.3 Reticulación química y física de polímeros y su influencia en el proceso de espumado	60
3.3.1 Reticulación química.....	60
3.3.2 Reticulación física.....	63
3.3.3 Determinación del grado de reticulación.....	64
3.3.4 Efecto de la reticulación en el proceso de espumado.....	65
3.3.5 Control del proceso de expansión.....	69
3.3.6 Control de la densidad de la espuma.....	71
3.3.7 Control del tamaño de celda.....	72
3.3.8 Espumado mediante el proceso de reticulación por irradiación.....	73
3.3.9 Espumado mediante el proceso de reticulación química.....	74
3.3.10 Comparativa entre los procesos de reticulación física y química.....	74
3.4 Relación estructura-propiedades en los materiales celulares poliméricos y modelos de comportamiento mecánico	76
3.5 Espumas de poliolefinas	81
3.5.1 Procesos de producción de espumas de poliolefina.....	83
3.5.1.1 Agentes espumantes.....	84
3.5.1.2 Tecnologías de espumado en espumas de poliolefina.....	85
3.6 Espumas de caucho natural	89
3.6.1 Estructura química y propiedades del caucho natural.....	89
3.6.2 Procesos de producción de espumas de caucho natural en suspensión acuosa.....	91
3.6.2.1 Método Dunlop.....	92
3.6.2.2 Método Talalay.....	93
3.7 Referencias	95

4- ESTADO DEL ARTE

4.1 Introducción.....	104
4.2 Estudio de los fenómenos de degeneración de la estructura celular en espumas de polipropileno	104
4.3 Fabricación y modelización de espumas de caucho natural anisotrópicas	109
4.4 Estudio de la influencia de la dosis de irradiación en la estructura celular de espumas de caucho natural de baja densidad.....	113
4.5 Referencias	118

5- MATERIAS PRIMAS Y TÉCNICAS DE PRODUCCIÓN

5.1 Materiales.....	123
5.1.1 Materias primas utilizadas en la fabricación de las espumas de polipropileno.....	123
5.1.2 Materias primas utilizadas en la fabricación de las espumas de caucho natural vulcanizadas.	124
5.1.3 Materias primas utilizadas en la fabricación de las espumas de caucho natural reticuladas por irradiación.....	125
5.2 Fabricación de los materiales celulares	125
5.2.1 Espumas de polipropileno	125
5.2.2 Espumas de caucho natural vulcanizadas.....	130
5.2.3 Espumas de caucho natural reticuladas con irradiación	133
5.3 Referencias	137

6- TÉCNICAS EXPERIMENTALES

6.1 Introducción.....	144
6.2 Análisis térmico	144
6.2.1 Caracterización térmica de los polipropilenos.....	144
6.2.2 Caracterización térmica de los agentes espumantes.....	145
6.2.3 Caracterización térmica de las láminas de caucho irradiadas	146
6.3 Comportamiento reológico	146
6.3.1 Viscosidad extensional.....	147
6.3.2 Viscosidad de cizalla.....	148
6.4 Estructura celular.....	148
6.4.1 Preparación de las muestras de polipropileno	148
6.4.2 Preparación de las muestras de caucho natural.....	149
6.4.3 Determinación del tamaño de celda, anisotropía, distribución de tamaños celdas y densidad celular	151
6.4.4 Contenido de celda abierta.....	153
6.5 Densidad	154
6.6 Propiedades mecánicas	154
6.7 Grado de reticulación	155
6.8 Referencias	157

7- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Introducción	162
7.2 Espumas de polipropileno	163
7.2.1 Caracterización de las materias primas	163
7.2.2 Caracterización de los materiales celulares	172
7.2.2.1 Efecto del tipo de polipropileno.....	173
7.2.2.2 Efecto de la cantidad de agente espumante	180
7.2.2.3 Efecto del tipo de agente espumante	182
7.2.3 Conclusiones	184
7.3 Espumas de caucho natural	187
7.3.1 Espumas de caucho natural reticuladas químicamente (espumas anisotrópicas).....	187
7.3.1.1 Estructura celular	188
7.3.1.2 Análisis de propiedades mecánicas en función del ratio de anisotropía	193
7.3.1.3 Evaluación de las propiedades teniendo en cuenta los modelos de celda cúbica, rectangular y celda en base tetracaidecaedro.....	195
7.3.1.4 Conclusiones.....	200
7.3.2 Espumas de caucho natural reticuladas físicamente: Irradiación con electrones	202
7.3.2.1 Estudio de las propiedades térmicas (TG y DSC).....	203
7.3.2.2 Análisis de la densidad de reticulación.....	209
7.3.2.3 Estudio del grado de expansión	210
7.3.2.4 Análisis de la estructura celular.....	214
7.3.2.5 Conclusiones.....	227
7.4 Referencias	229

8- CONCLUSIONES Y FUTURAS INVESTIGACIONES

8.1 Conclusiones	236
8.1.2 Conclusiones generales.....	236
8.1.3 Conclusiones específicas.....	237
8.1.3.1 Espumas de polipropileno	237
8.1.3.2 Espumas de caucho vulcanizadas.....	239
8.1.3.3 Espumas de caucho reticuladas por irradiación.....	240
8.2 Futuras investigaciones	241

CAPÍTULO 1:
INTRODUCCIÓN

Índice

1.1 Marco de la tesis	4
1.1.1 Marco científico	4
1.1.2 Marco institucional	6
1.2 Resumen de las investigaciones realizadas	7
1.2.1 Influencia de parámetros de proceso en la estabilidad en estado fundido de espumas de polipropileno	7
1.2.2 Producción, caracterización y modelización de espumas de caucho natural vulcanizado con estructuras celulares anisotrópicas.....	8
1.2.3 Fabricación de espumas de caucho natural de baja densidad y reticuladas mediante irradiación de electrones	9
1.3 Objetivos	11
1.4 Contenido de la Tesis	12
1.5 Publicaciones y presentaciones en congresos	13
1.6 Referencias	16

1.1 Marco de la tesis

En esta sección se va a describir el contexto tanto científico como institucional en el que se ha desarrollado esta tesis doctoral, marcada por el hecho de que se ha realizado en cotutela entre dos Universidades de dos países distintos: España y Brasil.

1.1.1 Marco científico

Durante este trabajo se han fabricado y caracterizado materiales celulares basados en dos matrices poliméricas distintas: Una basada en un polímero termoplástico como es el polipropileno (PP) y otra basada en un polímero elastomérico como el caucho natural (CN). Una de las razones por las que se ha desarrollado esta tesis es porque este tipo de espumas poliméricas pueden llegar a ser de gran importancia comercial debido a que cubren un amplio rango de necesidades para determinadas aplicaciones. En el caso de las espumas de polipropileno, debido a que es un polímero de muy bajo precio pero de altas propiedades mecánicas en cuanto a rigidez y resistencia en comparación con otras poliolefinas como el polietileno. Esto podría permitir la utilización de estas espumas en aplicaciones estructurales donde solo tenían cabida otros tipos de espumas poliméricas basadas en PVC, PET y PS. Por otro lado, las espumas de caucho natural pueden representar interesantes alternativas en aplicaciones donde se requieran materiales ligeros pero con altas capacidades de deformación y absorción de energía. Estas propiedades son interesantes, por ejemplo, para calzado deportivo.

Además de por su gran potencial de aplicación, otra razón por la que fueron estudiadas y desarrolladas este tipo de espumas poliméricas es por la necesidad de entender y controlar los distintos mecanismos que gobiernan el proceso de espumado de estos materiales. El control sobre el proceso de espumado es clave para obtener estructuras celulares adaptadas a la aplicación para la cual el material celular polimérico es diseñado. En general los tipos de control que habitualmente se emplean se pueden ver en el esquema de la Figura 1.1.

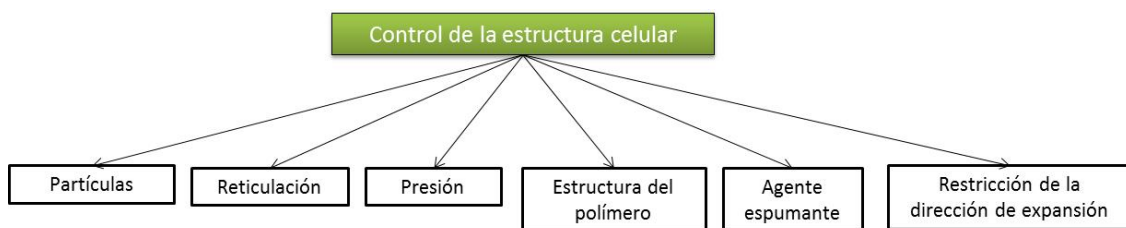


Figura 1.1. Mecanismos de control de la estructura celular en espumas poliméricas.

En los trabajos desarrollados en esta tesis se han utilizado estrategias basadas en la utilización de polímeros con diferente arquitectura molecular, agentes espumantes con diferentes tamaños de partícula, restringiendo la dirección de expansión de la espuma y modificando la viscosidad del polímero mediante su reticulación.

Por ejemplo, en el caso de que se pretenda obtener materiales celulares poliméricos con propiedades mecánicas distintas en función de la dirección sobre la cual se aplica la carga, es necesario obtener estructuras celulares anisotrópicas. Además el reciente desarrollo de polipropilenos de alta resistencia en fundido que presentan mayores capacidades de expansión en un proceso de espumado y la posibilidad de acceder a instalaciones industriales de irradiación por electrones para reticular los materiales basados en caucho natural, hacen que estos sistemas poliméricos sean muy interesantes para llevar a cabo el estudio propuesto.

El nexo de unión de ambos materiales celulares poliméricos en el marco de este trabajo es que han sido fabricados a partir de procesos de espumado que se desarrollan sin la influencia de ningún tipo de presión externa salvo la ejercida por la atmósfera y mediante la descomposición en gases de agentes espumantes químicos. Es por ello que se denominan procesos de *espumado bajo presión atmosférica* o procesos de *espumado libre*. El *espumado libre* es un proceso muy simple que permite la fabricación de muestras a nivel de laboratorio de una manera rápida y sencilla. Este factor fue fundamental para desarrollar uno de los objetivos planteados en este trabajo y que es el estudio de los principales mecanismos que influyen en los procesos de espumado de materiales poliméricos como son la nucleación, la expansión y la estabilización de la estructura. Sobre todo se ha hecho especial hincapié en los mecanismos de degeneración que actúan sobre la estructura celular en las últimas etapas de espumado: *coalescencia*, *drenaje* y *engrosamiento* ya que son mecanismos que no se han estudiado con detalle en espumas poliméricas. La mayor parte de los estudios que se han encontrado estudian otros tipos de espumas (metálicas, acuosas etc.) como se podrá ver en la sección 4.2.

En el caso de las espumas de caucho natural fue necesario reticular la matriz polimérica para poder obtener espumas con densidades relativas próximas a 0,1. Uno de los trabajos presentado en esta tesis utilizó un sistema de reticulación químico basado en la formación de puentes de azufre entre cadenas, más conocido como vulcanización (sección 3.3.1 del capítulo 3). Otro de los trabajos, se centró en el reticulado de la matriz mediante irradiación con electrones con alta energía (sección 3.3.2 del capítulo 3). La principal diferencia entre ambos tipos de reticulación es que mediante el sistema de irradiación, el proceso de reticulación y el de expansión son independientes entre sí y de esta manera es posible alcanzar grados de viscosidad óptima de la matriz polimérica antes del proceso de expansión. Sin embargo, no se han encontrado trabajos específicos que relacionen las modificaciones químicas ejercidas en la arquitectura molecular del caucho natural mediante un proceso de irradiación (reticulación) y las estructuras celulares generadas tras un proceso de espumación.

Por otro lado, el sistema de reticulación químico o vulcanización permitió desarrollar una estrategia de fabricación de espumas basadas en caucho natural con estructuras altamente anisotrópicas y por tanto con mejores propiedades mecánicas en la dirección donde las celdas se encuentran alargadas. Esta estrategia está basada en la utilización de precursores sólidos con distinta geometría, los cuales conservan su forma y dimensiones hasta el momento de producirse la expansión. Las propiedades de las espumas obtenidas fueron evaluadas mediante modelos analíticos empleados en la literatura para describir las propiedades mecánicas de

materiales celulares anisotrópicos como el *modelo de celda rectangular* ^[1] y el *modelo de Sullivan* ^[2,3].

En la sección 1.2 dentro de este mismo capítulo se realiza un resumen de cada uno de los trabajos desarrollados en esta tesis.

1.1.2 Marco institucional

Esta tesis se enmarca dentro de las líneas de investigación tanto del *Laboratorio de Tecnología de Borracha e Aplicações* (LTBA) de la Universidad Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho” (UNESP) de Brasil, como del *Laboratorio de Materiales Celulares (CellMat Laboratory)* de la Universidad de Valladolid (UVA) en España. El presente trabajo de doctorado fue realizado de común acuerdo entre las dos universidades mediante un convenio específico de cotutela que permite obtener el título de doctor por ambas instituciones.

Las líneas de investigación del *Laboratorio de Tecnología de Borracha e Aplicações* (LTBA) se centran fundamentalmente en el estudio y desarrollo de materiales basados en caucho natural. El grupo tiene una amplia experiencia en la fabricación de diversos materiales compuestos y nanocompuestos cuya matriz es caucho natural tanto en su forma líquida (látex) como en su forma sólida (caucho natural seco). Algunos ejemplos de materiales compuestos/nanocompuestos desarrollados en el grupo son: compuestos de caucho natural y micro partículas de cuero (residuo de la industria) ^[4-6], caucho natural y negro de humo ^[7-9], caucho natural y nanopartículas de oro ^[10-12], caucho natural y nanopartículas de plata ^[13-15], caucho natural y nanopartículas de oro y plata ^[16], caucho natural y nanopartículas magnéticas ^[17-19], caucho natural y nanopartículas magnéticas y ferroeléctricas ^[20-22], etc. Sin embargo no había una línea de investigación dedicada al estudio y desarrollo de materiales celulares basados en caucho natural, razón por la cual surgió la posibilidad de colaboración con el laboratorio de Materiales Celulares de la Universidad de Valladolid (CellMat).

Este laboratorio es un grupo de investigación fundado en 1999 por el profesor Dr. José Antonio de Saja y el profesor Dr. D. Miguel Ángel Rodríguez Pérez con el objetivo de ampliar el conocimiento existente en el área de los materiales celulares. Durante las etapas iniciales el grupo se centró fundamentalmente en el estudio de la relación estructura-propiedades pero con el tiempo se establecieron varias líneas de investigación relacionadas con el desarrollo de materiales celulares avanzados. Actualmente, uno de los principales objetivos del grupo es desarrollar materiales y procesos que sean capaces de mejorar los productos existentes en el mercado y al mismo tiempo, aumentar el conocimiento científico sobre los mecanismos de espumado involucrados en los procesos de fabricación y en la relación procesado-estructura-propiedades de estos materiales ^[23-26]. El laboratorio ha trabajado en diversos sistemas (PP ^[27,28], PE ^[29,30], PMMA ^[31,32], PU ^[33,34], almidón ^[35], etc). Sin embargo, no había trabajado en el campo de las espumas de caucho hasta que se estableció esta colaboración con el LTBA-UNESP.

1.2 Resumen de las investigaciones realizadas

Este apartado se va a dividir en función de los tres trabajos principales que se han desarrollado a lo largo de esta tesis basados en la fabricación y caracterización de espumas de polipropileno, espumas vulcanizadas de caucho natural con alta anisotropía, y espumas de caucho natural de baja densidad reticuladas mediante irradiación con electrones. En el esquema de la Figura 1.2 se puede ver un pequeño resumen visual de las tres investigaciones realizadas y sus principales peculiaridades.

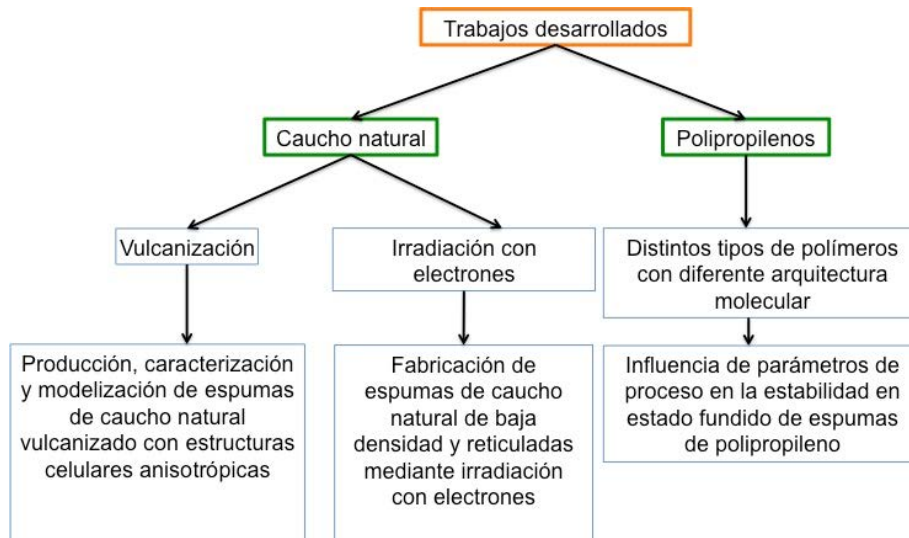


Figura 1.2 Esquema simplificado de las investigaciones desarrolladas en esta tesis.

1.2.1 Influencia de parámetros de proceso en la estabilidad en estado fundido de espumas de polipropileno

En este trabajo, se han fabricado y caracterizado tres tipos de espuma de polipropileno en términos de arquitectura de la cadena polimérica mediante un proceso de *espumado libre* llevado a cabo en el interior de un molde cerrado y mediante el empleo de agentes espumantes químicos basados en azodicarbonamida con diferentes tamaños de partícula. El objetivo principal es tratar de entender como polipropilenos con diferentes arquitecturas de cadena y como diferentes agentes de expansión con respecto a su tamaño de partícula pueden influir en la evolución del proceso de espumado. Como ya se ha mencionado, el trabajo está centrado especialmente en las etapas finales del proceso en las que la estructura celular comienza a degenerar por mecanismos de coalescencia y/o engrosamiento. Estos mecanismos de degeneración de la estructura celular se explicarán con más detalle en la sección 3.2.3 del capítulo 3. Con este objetivo, se empleó una técnica *ex-situ* en la que se estudian los materiales durante el proceso de espumado tras detener éste en tiempos fijos. Además, se estudiaron tanto la viscosidad extensional como las propiedades térmicas de los polímeros y de los agentes espumantes y se correlacionaron con la estructura y arquitectura molecular de cada polipropileno y con el tamaño de partícula del agente espumante, respectivamente. Después del proceso de espumado, se caracterizaron mediante imágenes obtenidas con cámara digital y mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), las estructuras celulares de paneles

espumados de polipropileno de la misma densidad pero obtenidos en diferentes tiempos. Un esquema resumido de los estudios realizados antes y después del proceso de espumado se presenta en la Figura 1.3.

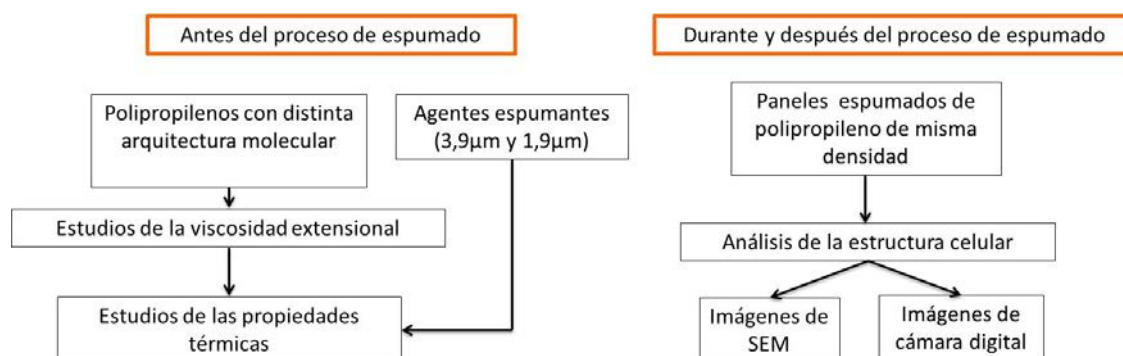


Figura 1.3. Esquema simplificado de los estudios realizados antes, durante y después del proceso de espumado.

La metodología empleada para el análisis estructural de las espumas de polipropileno permite caracterizar con un mayor grado de precisión, determinados parámetros de la estructura celular como el tamaño promedio de celda y la densidad celular, ya que la definición de las imágenes obtenidas es mucho mayor que la obtenida en técnicas in-situ. Además, es posible cuantificar estos parámetros en espumas de tamaño real debido a que el análisis se realiza después de la estabilización de la estructura celular. Sin embargo, durante el proceso de estabilización (o enfriamiento de la espuma en agua) la estructura puede evolucionar y dar lugar a cambios en los parámetros objeto de estudio, que no es posible tener en cuenta con los métodos propuestos aquí. Por todas estas razones, el método de caracterización empleado en este trabajo puede ser considerado como una alternativa a técnicas in-situ frecuentemente utilizadas para este tipo de análisis y que se describirán con más detalle en el estado del arte correspondiente a este trabajo (capítulo 4 sección 4.2), que puede conducir a una comprensión completa de cómo evoluciona la estructura celular durante estos procesos de espumado. Este tipo de espumas rígidas de densidad media basadas en polipropileno son de gran interés en determinados sectores industriales como por ejemplo en la automoción donde se buscan materiales estructurales que permitan obtener reducciones de peso del vehículo sin aumentar el precio del producto final.

1.2.2 Producción, caracterización y modelización de espumas de caucho natural vulcanizado con estructuras celulares anisotrópicas

En este trabajo se ha desarrollado una nueva ruta de producción que permite generar estructuras celulares anisotrópicas en espumas de media densidad de caucho natural vulcanizadas. Los métodos de producción habitualmente empleados en la industria, como los métodos Talalay y Dunlop (sección 3.6.2 del capítulo 3) y en literatura científica emplean rutas de producción en las que la expansión de la espuma se produce de forma isotrópica generando estructuras con las mismas propiedades independientemente de la dirección de medida. La estrategia empleada en este trabajo está basada en el uso de precursores sólidos con la misma geometría pero con distintas dimensiones. Concretamente, se han desarrollado espumas de caucho natural vulcanizadas con la misma densidad, las mismas propiedades de la matriz

polimérica (mismo grado de reticulación, composición, etc.), y con estructuras celulares con diferentes grados de anisotropía. Este hecho hace que estas espumas sean ideales para el análisis de la relación estructura-propiedades. Además, se han comparado sus propiedades con las propiedades predichas por modelos analíticos de comportamiento mecánico de estructuras celulares anisotrópicas ampliamente empleados en literatura como el modelo de *Huber y Gibson* y el modelo de *Sullivan* (sección 3.4 del capítulo 3). En la Figura 1.4 se muestra un ejemplo de una espuma polimérica con estructura altamente anisotrópica.

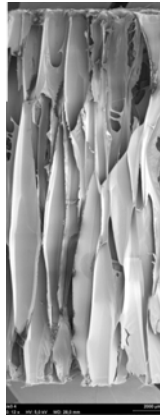


Figura 1.4. Espuma de polisulfona de alta anisotropía ($R=7$).

1.2.3 Fabricación de espumas de caucho natural de baja densidad y reticuladas mediante irradiación de electrones

En este último trabajo se han fabricado y caracterizado espumas de caucho natural reticuladas mediante irradiación con electrones de alta energía. Este método de reticulación presenta varias ventajas con respecto al método de reticulado químico:

- 1- Los productos espumados finales presentan baja toxicidad al encontrarse libres de residuos químicos como nitrosaminas, azufre y óxido de zinc que generalmente se encuentran en las espumas fabricadas mediante reticulación química.
- 2- Las espumas fabricadas presentan mayores grados de reticulación que con el método químico lo que permite generar materiales celulares con mayores grados de expansión.
- 3- Es posible controlar el grado de reticulación del material en función de la dosis de irradiación empleada antes del proceso de expansión. Es decir, es posible independizar ambos procesos: reticulación y expansión lo cual resulta muy difícil en procesos de reticulación química.

En este trabajo se han fabricado espumas de caucho natural reticuladas mediante irradiación con electrones empleando un agente espumante químico en un proceso de *espumado libre* similar al de los anteriores trabajos. Sin embargo, en este caso el calentamiento que da lugar a la expansión del material se realiza en un baño de silicona a alta temperatura lo que permitió acortar de manera ostensible los tiempos de fabricación de la espuma con respecto a los trabajos anteriores. Una descripción más detallada de este proceso se puede ver en la sección

5.2.3 del capítulo 5. Los precursores fabricados fueron sometidos a distintas dosis de irradiación y para cada dosis, se fabricaron espumas a distintos tiempos (cinéticas de espumado) con el objetivo de evaluar la influencia de la dosis de irradiación empleada en el grado de reticulación del polímero y por lo tanto, en el grado de expansión de las espumas y en las estructuras celulares obtenidas.

1.3 Objetivos

Este trabajo de investigación tiene como objetivos principales el diseño, fabricación y caracterización de un conjunto de materiales celulares basados en caucho natural y polipropileno, la comprensión de los mecanismos de espumado involucrados en los procesos de fabricación utilizados y la comprensión de la relación proceso-estructura-propiedades de los mismos. Los objetivos específicos de cada uno de los trabajos desarrollados se detallan a continuación:

- *Materiales celulares basados en polipropileno*

- Estudiar la estabilidad en estado fundido de materiales celulares basados en polipropileno con distinta arquitectura molecular fabricados con distintos agentes espumantes de distinto tamaño de partícula mediante un proceso de espumado libre llevado a cabo a través de cinéticas de espumado que permiten obtener espumas a distintos tiempos pero con la misma densidad relativa.
- Relacionar los parámetros obtenidos tras el análisis de imagen con las propiedades de los polímeros y de los agentes espumantes y con los parámetros de fabricación (tiempo) y de esta manera tratar de establecer la relación formulación-proceso-estructura en estas espumas.
- Mediante los resultados obtenidos tratar de obtener indicios sobre qué mecanismos de degeneración de la estructura celular prevalecen en cada sistema polimérico estudiado y que parámetros son los que afectan en mayor parte a los mismos.

- *Materiales celulares basados en caucho natural*

- Desarrollar materiales celulares reticulados mediante método químico (vulcanización) con densidad constante y distintos grados de anisotropía con el fin de estudiar y relacionar las propiedades mecánicas obtenidas con las modificaciones llevadas a cabo en la estructura celular.
- Evaluar el comportamiento mecánico de estos materiales celulares mediante ensayos mecánicos de compresión a bajas velocidades de deformación y relacionar los resultados obtenidos con modelos clásicos de comportamiento de materiales celulares anisotrópicos: El modelo de celda rectangular propuesto por *Huber* y *Gibson* y el modelo de celda en base tetracaidecahedro propuesto por *Kelvin*.
- Desarrollar materiales celulares basados en caucho natural reticulados por irradiación de electrones y realizar un estudio de la cinética del proceso de espumado (espumas fabricadas a distintos tiempos) que relacione el grado de irradiación empleado, con el grado de reticulación del polímero y finalmente, con el grado de expansión y la estructura celular de los materiales fabricados.

1.4 Contenido de la Tesis

El trabajo desarrollado en esta tesis se ha dividido en los siguientes capítulos:

2° Capítulo – Resumen en Portugués (*Resumo em Português*).

Este capítulo presenta un resumen extenso de la tesis en lengua Portuguesa ya que será depositada también en la *Universidade Estadual Paulista – UNESP* y de esta forma se cumple con el reglamento dictado por ambas universidades:

1- Resolución UNESP n°68 de 27 de noviembre de 2008 de regulación de los convenios de cotutela en la UNESP (clausula cuarta).

2- Normas Regulatoras del Tercer Ciclo. Resolución del 30 de marzo de 1999 (B.O.C. y L. del 11 de junio de 1999) de regulación de los convenios de cotutela en la UVA.

3^{er} Capítulo – Revisión de Conceptos.

En este capítulo se lleva a cabo una revisión de los conceptos generales relacionados con los materiales celulares poliméricos (microestructura, propiedades y producción) haciendo un mayor énfasis en los conceptos relacionados con espumas de caucho natural y polipropileno por ser los materiales estudiados y desarrollados en esta tesis.

4° Capítulo – Estado del Arte.

En este capítulo se realizará una revisión de los trabajos desarrollados hasta la fecha relacionados con ambos materiales y con los temas abordados en esta tesis.

5° Capítulo – Materiales y Técnicas de Producción.

En este capítulo se describirán las materias primas utilizadas en la fabricación de los materiales celulares basados en caucho natural y polipropileno así como los métodos de producción de los mismos.

6° Capítulo – Técnicas de Caracterización.

En esta parte de la tesis se describirán las técnicas experimentales utilizadas y los procedimientos experimentales empleados en la caracterización de los materiales celulares fabricados.

7° Capítulo – Resultados y Discusión.

En este capítulo se describirán los principales resultados obtenidos en esta tesis y se realizará una discusión detallada de cada uno de ellos. Para ello se hará un análisis por separado en función de los tres trabajos principales desarrollados y que se describieron de forma esquemática en la Figura 1.2.

8° Capítulo – Conclusiones y Futuras Investigaciones.

Se presentan las principales conclusiones de este trabajo así como las perspectivas futuras para la investigación desarrollada.

1.5 Publicaciones y presentaciones en congresos

Los resultados obtenidos en este trabajo se han divulgado mediante presentaciones en congresos nacionales e internacionales, mediante capítulos de libros y mediante artículos científicos que están en proceso de publicación (enviados). Estos trabajos se enumeran en la Tabla 1.1. Además, se han realizado otros trabajos no directamente relacionados con el material bajo estudio en esta memoria que se han publicado en revistas internacionales y se han presentado en congresos nacionales e internacionales. Estos trabajos se describen en la Tabla 1.2.

Tabla 1.1. Publicaciones, trabajos en congresos nacionales e internacionales y capítulo de libro relacionados con el trabajo de doctorado.

<p>Artículos enviados:</p> <ol style="list-style-type: none">1. Salmazo, L. O.; Lopez-Gil, A.; Bellucci, F. S.; Job, A. E., Rodriguez-Perez, M. A. Anisotropic medium-density natural rubber foams: Production, characterization and modelling.2. Salmazo, L. O.; Lopez-Gil, A.; Job, A. E.; Rodriguez-Perez, M. A. Stability of polypropylene based foams in the molten state produced by a free foaming process.
<p>Capítulo de libro:</p> <ol style="list-style-type: none">1. Job, A. E.; Cabrera, F. C. ; Salmazo, L. O. ; Rodriguez-Perez, M. A.; López-Gil, A; Siqueira, A. F.; Bellucci, F. S. CHAPTER 26. Applications of Natural Rubber Composites and Nanocomposites. RSC Polymer Chemistry Series. 1ed.: Royal Society of Chemistry, 2013, p. 742-771.
<p>Trabajos en congresos nacionales e internacionales:</p> <ol style="list-style-type: none">1. Salmazo, L. O.; Bellucci, F. S.; López-Gil, A.; Rodriguez-Perez, M. A.; Job, A. E. Cellular Structure and Mechanical Properties of Foams Based on Natural Rubber and Natural Rubber/Styrene Butadiene Rubber Blends. In: XII Brazilian MRS Meeting - SBPMat, 2013, Campos do Jordão - SP.2. Salmazo, L. O.; Bellucci, F. S.; Lopez-Gil, A.; Rodríguez-Pérez, M. A.; Job, A. E. Estudo das Propriedades Morfológicas, Estruturais e Acústicas de Espumas de Borracha Natural. In: 12 Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPOL, 2013, Florianópolis - SC.3. Salmazo, L. O.; Lopez-Gil, A.; Bellucci, F. S. ; Rodriguez-Perez, M. A.; Job, A. E. Study of the concentration of ZnO in the production of vulcanized natural rubber foams. In: XI Encontro da SBPMat - Brazilian MRS meeting, 2012, Florianópolis-SC.4. Salmazo, L. O.; Bellucci, F. S.; López-Gil, A.; Rodríguez-Pérez, M. A.; Job, A. E. Fabricación y Caracterización de Espumas de Caucho Natural. In: VII Reunión de Jóvenes Investigadores Iberoamericanos, 2014, Tordesillas-Espanha.5. Salmazo, L. O.; Lopez-Gil, A.; Bellucci, Felipe S.; Job, A. E.; Rodríguez-Pérez, M. A. Correlation between mechanical properties and celular structure of medium-density natural rubber foams with different anisotropy ratios. In: XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa –PA.6. Salmazo, L. O.; López-Gil, A.; Tirado, J.; Job, A. E.; Rodriguez-Perez, M. A. Production and

cellular structure characterization of polypropylene foams: influence of the chain architecture, density and blowing agent. In: XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa -PA.

7. **Salmazo, L. O.**; Bellucci, F. S.; Lopéz-Gil, A. L.; Rodríguez-Pérez, M. A. R.; Job, A. A. Desarrollo de Espumas de Caucho Natural. In: V Encontro de Jovens Investigadores Iberoamericanos de la Universidad de Valladolid, 2011, Tordesilhas.

Tabla 1.2. Publicaciones, presentaciones en congresos y contribuciones a libros que no están relacionados directamente con el material desarrollado en la tesis.

<p>Artículos publicados:</p> <ol style="list-style-type: none">1. Bellucci, F. S.; Salmazo, L. O.; Budenberg, E. R.; Guerrero, A. R.; Aroca, R. F.; Nobre, M. A. L.; Job, A. E. Morphological Characterization by SEM, TEM and AFM of Nanoparticles and Functional Nanocomposites Based on Natural Rubber Filled with Oxide Nanopowders. Materials Science Forum, v. 798-799, p. 426-431, 2014.2. Bellucci, F. S.; Salmazo, L. O.; Budenberg, E. R.; Silva, M. R. D. A.; Rodríguez-Pérez, M. A.; Nobre, M. A. L.; Job, A. E. Preparation and Structural Characterization of Vulcanized Natural Rubber Nanocomposites Containing Nickel-Zinc Ferrite Nanopowders. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 12, p. 2691-2699, 2012.
<p>Capítulo de libro:</p> <ol style="list-style-type: none">1. Job, A. E.; Bellucci, F. S.; Cabrera, F. C.; Siqueira, A. F.; Budenberg, E. R.; Salmazo, L. O. CHAPTER 15. Magnetic Filler-Reinforced Natural Rubber Macro- and Nanocomposites. RSC Polymer Chemistry Series. 1ed.: Royal Society of Chemistry, 2013, p. 432-466.
<p>Trabajos en congresos nacionales e internacionales:</p> <ol style="list-style-type: none">1. Bellucci, F. S.; Salmazo, L. O.; Rodríguez-Pérez, M. A.; De Saja, J. A.; Job, A. E. Electric characterization of ceramic nanoparticles by impedance spectroscopy and their applications in natural rubber nanocomposites. In: XV Escuela de Materiales Moleculares, 2014, Gandía – Espanha.2. Bellucci, F. S.; Salmazo, L. O.; Lopez-Gil, A.; Budenberg, E. R.; Nobre, M. A. L.; Rodríguez-Pérez, M. A.; Job, A. E. Mechanical Compression Tests of Multifunctional Vulcanized Natural Rubber Nanocomposites. In: XII Brazilian MRS Meeting - SBPMat, 2013, Campos do Jordão - SP.3. Bellucci, F. S.; Salmazo, L. O.; Nobre, M. A. L.; Moraes, J. ; Job, A. E. Nanocompósitos Funcionais a Base de Borracha Natural Vulcanizada: Estudo de Caso Quanto a Toxicidades. In: 12 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis - SC.4. Bellucci, F. S.; Salmazo, L. O.; Nobre, M. A. L.; Job, A. E. Evolução das propriedades térmicas de nanocompósitos funcionais de borracha natural vulcanizada. In: VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2012, Campos do Jordão - SP.5. Salmazo, L. O.; Bellucci, F. S.; Nobre, M. A. L. ; Job, A. E. Análise da temperatura de transição vítrea de nanocompósitos paramagnéticos. In: VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2012, Campos do Jordão - SP.6. Bellucci, F. S.; Salmazo, L. O.; Budenberg, E. R.; Rodríguez-Pérez, M. A.; Nobre, M. A. L.; Job, A. E. Mechanical properties of an innovative functional nanocomposite polymeric based on the vulcanized natural rubber. In: VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2012, Campos do Jordão - SP.7. Bellucci, F. S.; Salmazo, L. O.; Nobre, M. A. L. Room temperature impedance of the niobate

nanoparticle. In: XI Encontro da SBPMat - Brazilian MRS meeting, 2012, Florianópolis-SC.

8. Bellucci, F. S.; **Salmazo, L. O.**; Rodríguez-Pérez, M. A.; De Saja, J. A.; Nobre, M. A. L.; Job, A. E. Desarrollo de Compuestos y Nanocompuestos Poliméricos Multifuncionales y Procesos de Gestión, Evaluación y Transferencia Tecnológica. In: Reunión de Jóvenes Investigadores Iberoamericanos, 2014, Tordesillas-Espanha.
9. Bellucci, F. S.; **Salmazo, L. O.**; Almeida F. C. L.; Pashoalini, A. T.; Rodríguez-Pérez, M. A.; Nobre, M. A. L.; Job, A. E. Potential of application of magnetic natural rubber nanocomposite as a vibration absorber. In: XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa.
10. Bellucci, F. S.; **Salmazo, L. O.**; Nobre, M. A. L.; Job, A. E. Influence of the nanoparticle concentration on the properties of vulcanized natural rubber nanocomposites. In: 7th International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures - ISAMN, 2012, Sorocaba-SP.
11. **Salmazo, L. O.**; Bellucci, F. S.; Nobre, M. A. L.; Job, A. E. Electrical and dielectric properties of rubber ferrite nanocomposites. In: 7th International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures - ISAMN, 2012, Sorocaba-SP.
12. **Salmazo, L. O.**; Cabrera, F. C.; Job, A. E. Synthesis and characterization of natural rubber with bimetallic gold and silver nanoparticles (Au-Ag). In: X Encontro da SBPMat, 2011, Gramado - RS.

1.6 Referencias

- [1] Huber, A.T.; Gibson, L.J. Anisotropy of polymer foams. *Journal of Materials Science*. v.23, p. 3031–3040, 1988.
- [2] Sullivan, R.M.; Ghosn, L.J., Lerch, B.A. A general tetrakaidecahedron model for open-celled foams. *The International Journal of Solids and Structures*. v.45, p.1754–1765, 2008.
- [3] Sullivan, R.M.; Ghosn, L.J. Shear moduli for non-isotropic, open cell foams using a general elongated Kelvin foam model. *The International Journal of Engineering Science*. v.47, p.990–1001, 2009.
- [4] Reis, E.A.P.; Ruiz, M.R.; Budenberg, E.R.; Santos, R. J.; Job, A.E. Avaliação química de pisos e revestimentos poliméricos (BN/NF/Couro). In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis-SC, 2013.
- [5] Reis, E. A.; Budenberg, E.R.; Job, A.E. Estudo das propriedades térmicas via DSC e TG de compósitos obtidos através da mistura de resíduo industrial de couro com elastômero termoplástico. In: VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, Campos do Jordão, 2012.
- [6] Reis, E.A.; Santos, R.J.; Budenberg E.R.; Job, A.E. Effect of the interaction between filler-matrix by mechanical test of LDPE/NR-LW composites. In: XI Brazilian MRS Meeting, Florianópolis-SC, 2012.
- [7] Reis, E.A.; Alves, A.L.; Job, A.E. Conductive composite obtained by mixture of residue industrial of leather and natural rubber with carbon black. In: 11th International Conference on Advanced Materials VII Encontro SBPMat, Rio de Janeiro, 2009.
- [8] Job, A.E.; Alves, N.; Giacometti, J.A.; Constantino, C.J.L.; Oliveira, F.A. Characterization of natural rubber/carbon black composites using thermal analysis. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto Alegre, 2004.
- [9] Job, A.E.; Oliveira, F.A.; Alves, N.; Giacometti, J.A.; Mattoso, L.H. C. Conductive composites of natural rubber and carbon black for pressure sensors. In: International Conference on Science and technology of Synthetic Metals, Shanghai. Synth. Metals, 2002.
- [10] Cabrera, F.C.; Agostini, D.L.S.; Dos Santos, R.J.; Teixeira, S.R.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Job, A.E. Characterization of natural rubber/gold nanoparticles SERS-active substrate. *Journal of Applied Polymer Science*. v.130, p.186–192, 2013.
- [11] Cabrera, F.C.; Mohan, H.; Dos Santos, R.J.; Agostini, D.L.S; Aroca, R.F.; Rodríguez-Pérez, M.A; Job, A. E. Green Synthesis of Gold Nanoparticles with Self-Sustained Natural Rubber Membranes. *Journal of Nanomaterials*. v.2013, p. 1-10, 2013.
- [12] De Siqueira, A.F.; Cabrera, F.C.; Pagamisse, A.; Job, A.E. Segmentation of scanning electron microscopy images from natural rubber samples with gold nanoparticles using starlet wavelets. *Microscopy Research and Technique*. v.77, p.71-78, 2014.
- [13] Danna, C.S.; Barboza-Filho, C.G.; Job, A.E. Separation of *Leishmania braziliensis* protozoa using natural rubber membranes with silver. In: XI Encontro SPBMat Brazilian MRS Meeting, Florianópolis – SC, 2012.
- [14] Danna, C.S.; Barboza-Filho, C.G.; Cabrera, F.C.; Job, A.E. Characterization of natural rubber membranes with silver nanoparticles for obtention of antigens of *Leishmania braziliensis*. In: IX Encontro da SBPMat - IX Brazilian MRS Meeting, Ouro Preto – MG, 2010.
- [15] Barbosa-Filho, C.G.; Cabrera, F.C.; Danna, C.S.; Job, A.E. *Leishmania braziliensis* behavior in front of silver and gold nanoparticles in casting films of natural rubber. In: IX Encontro da SBPMat - IX Brazilian MRS Meeting, Ouro Preto – MG, 2010.
- [16] Salmazo, L.O.; Cabrera, F.C.; Job, A. E. Synthesis and characterization of natural rubber with bimetallic gold and silver nanoparticles (Au-Ag). In: X Encontro da SBPMat, Gramado – RS, 2011.

-
- [17] Salmazo, L.O.; Bellucci, F.S.; Nobre, M.A.L.; Job, A.E. Electrical and dielectric properties of rubber ferrite nanocomposites. In: 7th International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures - ISAMN, Sorocaba-SP, 2012.
- [18] Salmazo, L.O.; Bellucci, F.S.; Job, A.E.; Nobre, M.A.L. Thermal behavior of nanocomposites containing ferrite nanopowders in natural rubber matrix. In: Workshop Materiales de Interes Tecnológico, Presidente Prudente, 2010.
- [19] Bellucci, F.S.; Salmazo, L.O.; Budenberg, E.R.; Silva, M.R.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Nobre, M.A.L.; Job, A.E. Preparation and structural Characterization of vulcanized natural rubber nanocomposites containing Nickel-Zinc ferrite nanopowders. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. v.12, p.2691-2699, 2012.
- [20] Bellucci, F.S.; Budenberg E.R.; Nobre, M.A.L.; De Saja, J.A.; Aroca, R.F.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Job, A.E. Mechanical properties of vulcanized natural rubber nanocomposites containing functional ceramic nanoparticles. *Science of Advanced Materials*. v.5, p.637-646, 2013.
- [21] Bellucci, F.S.; Salmazo, L.O.; Nobre, M.A.L.; Job, A.E. Modulação da resistência à degradação térmica em nanocompósitos borracha-nano-óxido por efeito da adição de nanopartículas cerâmicas ferroelétricas e paramagnéticas. In: 60 Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica, Natal-RN, 2013.
- [22] Bellucci, F.S.; Salmazo, L.O.; Lopez-Gil, A.; Budenberg, E.R.; Nobre, M.A.L.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Job, A.E. Mechanical Compression Tests of Multifunctional Vulcanized Natural Rubber Nanocomposites. In: XII Brazilian MRS Meeting - SBPMat, Campos do Jordão – SP, 2013.
- [23] Saiz-Arroyo, C.; De Saja, J.A.; Velasco, J.I.; Rodríguez-Pérez, M.A. Moulded polypropylene foams produced using chemical or physical blowing agents: structure-properties relationship. *Journal of Materials Science*. v.47, p.5680–5692, 2012.
- [24] Pinto, J.; Dumon, M.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Garcia, R.; Dietz, C. Block Copolymers Self-Assembly obtaining tunable micro or nanoporous membranes or depth filters based on PMMA: Fabrication method and Nanostructures. *Journal of Physical Chemistry*. v.118, p.4656-4663, 2014.
- [25] Lázaro J.; Laguna, E.; Solórzano, E.; Rodriguez-Perez M.A.. Effect of microstructural anisotropy of PM precursors on the characteristic expansion of aluminium foams. *Metallurgical and Materials Transactions B*. v.44, p.984-991, 2013.
- [26] Pardo-Alonso, S.; Solorzano, E.; Brabant L.; Vandernipen, P.; Dierick, M.; Van Hoorebeke, L. 3D Analysis of the progressive modification of the cellular architecture in polyurethane nanocomposite foams via X-Ray microtomography. *European Polymer Journal*. v. 49, p.999-1006, 2013.
- [27] Saiz-Arroyo, C.; Tirado, J.; Lopez-Gil, A.; De Saja, J.A.; Rodriguez-Perez, M.A. Structure-Properties relationship of medium density polypropylene foams. *Polymer International*. v.62, p.1324-1333, 2013.
- [28] Antunes, M.; Realinho, V.; Solórzano, E.; Rodriguez-Perez, M.A.; De Saja, J.A.; Velasco, J.I. Thermal Conductivity of Carbon Nanofibre-Polypropylene Composite Foams. *Defect and Diffusion Forum*. v. 297, p.996-1001, 2010.
- [29] Saiz-Arroyo, C.; De Saja, J.A.; Rodriguez-Perez, M.A. Production and Characterization of Crosslinked Low-Density Polyethylene Foams using as raw materials Waste of Foams with the Same Composition. *Journal of Applied Polymer Science*. v.52, p.751-759, 2012.
- [30] Martinez, A.M.A.; Velasco F.; Rodriguez-Perez, M.A. Atmospheric plasma torch treatment of Polyethylene/Boron composites: effect on thermal stability. *Surface and Coatings Technology*. v.239, p.70-77, 2014.
- [31] Pinto, J.; Dumon, M.; Pedros, M.; Reglero J.; Rodriguez-Perez, M. A. Nanocellular CO₂ foaming of PMMA assisted by block copolymer nanostructuring. *Chemical Engineering Journal*. v.243, p.428-435, 2014.

- [32] Pinto, J.; Pardo-Alonso, S.; Solorzano, E.; Rodriguez-Perez, M.A.; Dumon M. Solid skin characterization of PMMA/MAM foams fabricated by gas dissolution foaming over a range of pressures. *Diffusion In Solids And Liquids VII: Book Series: Defect and Diffusion Forum*. v.326-328, p.434-439, 2012.
- [33] Bernal, M.M.; Pardo-Alonso S.; Solórzano, E.; Lopez-Machado, M.A.; Verdejo, R.; Rodriguez-Perez, M.A. Effect of carbon naofillers on flexible polyurethane foaming from a chemical and physical perspective. *RSC Advances*. v.4, p.20761-20768, 2014.
- [34] Pardo-Alonso, S.; Solorzano, E.; Rodriguez-Perez, M.A. Time-Resolved X-Ray imaging of Nanofiller-Polyurethane reactive foam systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v.438, p.119-125, 2013.
- [35] Lopez-Gil, A.; Rodriguez-Perez, M.A.; De Saja, J.A. Strategies to improve the mechanical properties of starch-based materials: Plasticization and natural fibers reinforcement. *Polimeros*. v.24, p.36-42, 2014.

CAPÍTULO 2:
RESUMO EM PORTUGUÊS

Índice

2.1 Introdução	22
2.2 Considerações sobre o projeto	22
2.3 Objetivos	24
2.4 Materiais e métodos de fabricação das espumas poliméricas	24
2.4.1 Espumas de polipropileno	25
2.4.2 Espumas de borracha natural vulcanizadas anisotrópicas	27
2.4.3 Espumas de borracha natural reticuladas com irradiação	28
2.5 Resultados	30
2.5.1 Espumas de polipropileno	30
2.5.1.1 Efeito do polipropileno	31
2.5.1.2 Efeito da concentração e do tipo de agente espumante.....	32
2.5.1.3 Estudo do conteúdo de célula aberta	33
2.5.2 Espumas de borracha natural anisotrópicas	33
2.5.2.1 Estudo das propriedades estruturais.....	33
2.5.2.2 Estudo das propriedades mecânicas.....	35
2.5.2.3 Comparação com modelos descritos na literatura	36
2.5.3 Espumas de borracha natural reticuladas fisicamente: Irradiação com elétrons	36
2.5.3.1 Estudo da influência da dose de irradiação no grau de reticulação	37
2.5.3.2 Estudo do grau de expansão	37
2.5.3.3 Análise da estrutura celular	38
2.6 Conclusões	41
2.7 Referências	44

2.1 Introdução

No presente capítulo é apresentado um resumo da tese de doutorado na língua Portuguesa com o objetivo de cumprir as normas estabelecidas para defesa de tese em regime de co-tutelada da Universidade Estadual Paulista (UNESP) e Universidad de Valladolid (UVa).

2.2 Considerações sobre o projeto

No presente trabalho foram fabricados e caracterizados materiais celulares baseados em duas matrizes poliméricas distintas: uma delas baseada em um polímero termoplástico como o polipropileno (PP) e outra baseada em um polímero elastomérico como a borracha natural (BN). Uma das razões pela qual foi desenvolvida esta tese é porque estes tipos de espumas poliméricas podem chegar a ser de grande importância comercial devido a que cobrem uma ampla gama de necessidades para determinadas aplicações. No caso das espumas de polipropileno, devido seu baixo custo e também por apresentar elevadas propriedades mecânicas com respeito à rigidez e resistência em comparação com outras poliolefinas como o polietileno. Tal fato poderia permitir a utilização desta espuma em aplicações estruturais onde se aplicavam apenas outros tipos de espumas poliméricas baseadas em PVC, PET e PS. Por outro lado, as espumas de borracha natural podem representar interessantes alternativas em aplicações onde se requer materiais leves, mas com altas capacidades de deformação e absorção de energia. Estas propriedades são interessantes, por exemplo, para aplicações em componentes de calçados esportivos.

Além de seu amplo potencial de aplicação, outra razão pela qual foram estudadas e desenvolvidas estes tipos de espumas poliméricas é devido à necessidade de entender e controlar os distintos mecanismos que governam o processo de espumação destes materiais. O controle sobre o processo de espumação é determinante para obter estruturas celulares adaptadas à aplicação a qual o material celular é desenvolvido. Em geral, os tipos de controle que habitualmente se emprega são descritos no esquema da Figura 2.1.



Figura 2.1. Mecanismos de controle da estrutura celular em espumas poliméricas.

Nos trabalhos desenvolvidos nesta tese foram utilizadas estratégias baseadas no emprego de polímeros com diferentes arquiteturas moleculares, agentes espumantes com diferentes tamanhos de partícula, restringindo a direção de expansão da espuma e modificando a viscosidade do polímero através da reticulação.

Por exemplo, no caso em que se pretenda obter materiais celulares poliméricos com propriedades mecânicas distintas em função da direção na qual se aplica a carga, é necessário obter estruturas celulares anisotrópicas. O recente desenvolvimento de polipropilenos de alta

resistência em fundido que apresentam maior capacidade de expansão em um processo de espumação livre e a possibilidade de ter acesso a instalações industriais de irradiação com elétrons para reticular os materiais baseados em borracha natural fazem destes materiais poliméricos sistemas muito interessantes para desenvolver o estudo proposto.

O nexo de união de ambos os materiais celulares poliméricos deste trabalho é que foram fabricados a partir de processos de espumação sem a influência de nenhum tipo de pressão externa além da exercida pela atmosfera e por meio da decomposição em gases do agente espumante químico. É por este fato que são denominados como *espumação sob pressão atmosférica* ou *processos de espumação livre*. A *espumação livre* é um processo muito simples que permite a fabricação de amostras em nível de laboratório de uma maneira rápida e simples. Este fator foi fundamental para o desenvolvimento de um dos objetivos propostos neste trabalho que é o estudo dos principais mecanismos que influenciam nos processos de espumação em materiais poliméricos: nucleação, expansão e estabilização da estrutura. Uma maior atenção foi voltada aos mecanismos de degeneração que atuam sobre a estrutura celular nas últimas etapas de espumação: coalescência, drenagem e engrossamento, pois são os mecanismos que não foram estudados com detalhe em espumas poliméricas na literatura. A maior parte dos trabalhos encontrados estudam outros tipos de espumas (metálicas, aquosas, etc).

No caso dos materiais celulares baseados em borracha natural foi necessário reticular a matriz polimérica para obter espumas com densidades relativas próximas a 0,1. Em um dos trabalhos apresentados nesta tese foi utilizado um sistema de reticulação químico baseado na formação de ligações de enxofre entre as cadeias poliméricas, mais conhecido como vulcanização. Em outro trabalho e como dito anteriormente, a reticulação da matriz polimérica foi realizada por meio de irradiação de elétrons de alta energia. A principal diferença entre ambos os tipos de reticulação é que mediante o sistema de irradiação, o processo de reticulação e de expansão são independentes entre si e desta maneira é possível alcançar graus de viscosidade ótima da matriz polimérica antes do processo de expansão. No entanto, não foram encontrados trabalhos específicos que relacionem as modificações químicas exercidas na borracha natural por meio de um processo de irradiação (reticulação) e as estruturas celulares geradas após um processo de espumação.

Por outro lado, o sistema de reticulação químico ou vulcanização permitiu desenvolver uma estratégia de fabricação de espumas de borracha natural com estruturas altamente anisotrópicas e por tanto com melhores propriedades mecânicas na direção onde as células se encontram alongadas. Esta estratégia esta baseada na utilização de precursores sólidos com distinta geometria, os quais conservam sua forma e dimensões até o momento em que se produz a expansão. As propriedades das espumas obtidas foram estudadas mediante modelos analíticos empregados na literatura para descrever as propriedades mecânicas de materiais celulares anisotrópicos como o *modelo de Huber e Gibson* (célula retangular) ^[1] e o *modelo de Sullivan* (célula em base tetracaidecaedro) ^[2,3].

2.3 Objetivos

Este trabalho de doutorado tem como objetivo principal o desenvolvimento, a fabricação e a caracterização de um conjunto de materiais celulares baseados em borracha natural e polipropileno e a compreensão tanto dos mecanismos de espumação envolvidos nos processos de fabricação utilizados quanto da relação processo-estrutura-propriedades dos mesmos. Os objetivos específicos de cada um dos trabalhos desenvolvidos são:

- *Materiais celulares baseados em polipropileno*

- Estudar a estabilidade em estado fundido de materiais celulares baseados em polipropileno com distinta arquitetura molecular fabricados com distintos agentes espumantes em relação ao tamanho de partícula mediante um processo de espumação livre através de cinéticas de espumação que permitem obter espumas a distintos tempos, porém de mesma densidade relativa.
- Relacionar os parâmetros obtidos após análise de imagem com as propriedades dos polímeros, dos agentes espumantes e com os parâmetros de fabricação (tempo). Desta maneira, tratar de estabelecer a relação formação-processo-estrutura para estas espumas.
- Por meio dos resultados obtidos encontrar indícios sobre quais mecanismos de degeneração da estrutura celular prevalecem em cada sistema polimérico estudado e quais parâmetros são os que afetam em maior parte os mesmos.

- *Materiais celulares baseados em borracha natural*

- Desenvolver materiais celulares reticulados por vulcanização com densidade constante e distintos graus de anisotropia a fim de estudar e relacionar as propriedades mecânicas obtidas com as modificações geradas na estrutura celular.
- Avaliar o comportamento mecânico destes materiais celulares por meio de ensaios mecânicos de compressão a baixas velocidades de deformação e relacionar os resultados obtidos com modelos clássicos de comportamento mecânico de materiais celulares anisotrópicos. O modelo de célula retangular proposto por *Huber e Gibson* e o modelo de célula em base tetracaidecaedro proposto por *Kelvin* foram estudados.
- Desenvolver materiais celulares com base em borracha natural reticulados por irradiação de elétrons e realizar um estudo cinético (espumas fabricadas a distintos tempos) que relacione o grau de irradiação aplicado com o grau de reticulação do polímero e finalmente, com o grau de expansão e a estrutura celular dos materiais fabricados.

2.4 Materiais e métodos de fabricação das espumas poliméricas

Nesta sessão serão descritos os materiais e os métodos utilizados para a fabricação das espumas de polipropileno e borracha natural.

2.4.1 Espumas de polipropileno

Foram utilizados três tipos de polipropilenos com diferentes arquiteturas de cadeia: PP Daploy WB135HMS é um homopolímero ramificado fornecido por *Borealis*, PP 200-CA13 é um copolímero *random* fornecido por *Inneose* PPH 4070 é um homopolímero linear fornecido por *Total Petrochemicals*. A densidade de todos os polipropilenos é de aproximadamente $0,9 \text{ g/cm}^3$. Dois tipos de Azodicarbonamida (ADC) com diferentes tamanhos de partículas foram utilizados como agente espumante: *Porofor M-C1* com tamanho médio de partícula de $3,9 \mu\text{m}$ e *Unicell D200* com tamanho médio de partícula de $2 \mu\text{m}$ fornecidos por *Lanxess* e *Dongjin Semichem*, respectivamente. Ambas apresentam a mesma densidade: $1,6 \text{ g/cm}^3$. Em todas as formulações produzidas foi incorporada uma mistura de antioxidantes comerciais (*Irganox1010* e *Irgafos168*), ambos fornecidos por *CIBA*.

Para a fabricação das espumas de polipropileno (PP) foram utilizadas várias formulações as quais se variou o tipo de polipropileno, o tipo de agente espumante e sua concentração. Todas as formulações utilizadas são mostradas na Tabela 2.1. A quantidade de antioxidante adicionada se manteve constante em todos os casos: 0,1% em peso. Como se observa, para cada polímero foram utilizados os dois tipos de ADC com duas concentrações diferentes, 1 e 2%.

Tabela 2.1. Formulações utilizadas na fabricação das espumas de PP.

Polipropileno	Agente espumante	Quantidade de agente espumante (% em massa)	Formulação
PP Daploy WB 130 HMS (PB)	Porofor MC-1 (P)	1	PB1P
		2	PB2P
	Unicell D-200 (U)	1	PB1U
		2	PB2U
PP 200 CA-13 (PC)	Porofor MC-1 (P)	1	PC1P
		2	PC2P
	Unicell D-200 (U)	1	PC1U
		2	PC2U
PPH 4070 (PH)	Porofor MC-1 (P)	1	PH1P
	Unicell D-200 (U)	1	PH1U
		2	PH2U

O processo de produção destas espumas, baseado em espumação livre, é mostrado de modo esquemático na Figura 2.2.

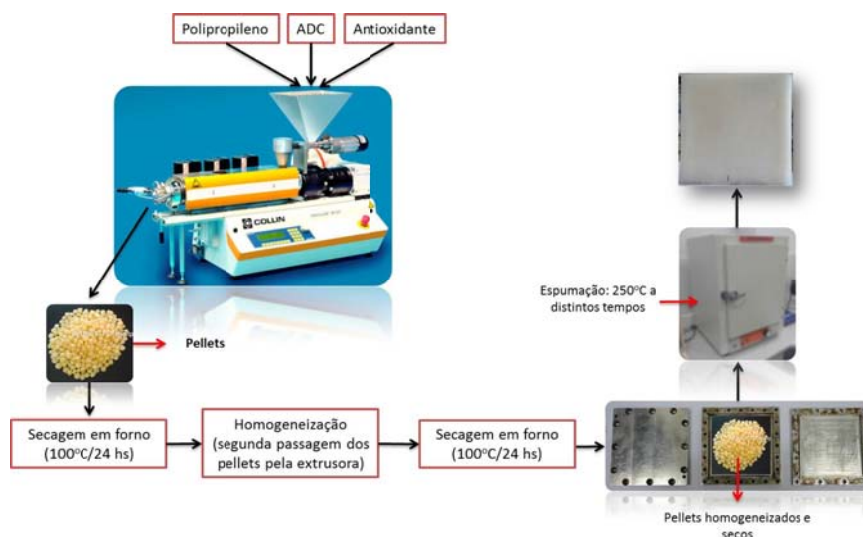


Figura 2.2. Esquema de produção das espumas de polipropileno.

Em primeiro lugar se realizou a mistura dos diferentes componentes em uma extrusora de dupla rosca ZK 25T, Dr Collin composta por cinco zonas de aquecimento. O perfil de temperatura estabelecido foi: 135-140-145-150-155°C. O esfriamento na saída da extrusora foi realizado em água e o filamento foi cortado em forma de pellets. Depois de submetido a uma etapa de secagem (100°C/24 horas), os pellets foram passados mais uma vez pela extrusora com os mesmos parâmetros de produção anteriores, com o objetivo de obter uma dispersão o mais homogênea possível do agente espumante. Depois da segunda passagem pela extrusora, os pellets foram introduzidos em um forno a 100°C durante 24 horas antes de proceder o processo de espumação.

O processo de espumação foi realizado a pressão atmosférica dentro de um forno de convecção J.P. Selecta. Foi utilizado um molde de alumínio quadrado para produzir os painéis espumados com as seguintes dimensões: 85 (l_1) x 85 (l_2) x 10 (t) mm, onde t representa a espessura do painel. Cinéticas de produção foram realizadas na fabricação das espumas de polipropileno e os tempos utilizados foram: 15; 17,5; 20 y 22,5 minutos. Como em 15 minutos a espuma não preenchia totalmente o molde, os estudos foram realizados apenas nas espumas fabricadas a 17,5; 20 y 22,5 minutos. A temperatura selecionada para a fabricação das espumas foi 250°C. Foram produzidos dois tipos de painéis espumados em função do grau de expansão volumétrica (ER). Um dos graus de expansão estabelecido foi 3 (0,3 g/cm³) e o outro foi 4,5 (0,2 g/cm³). A Figura 2.3 mostra um exemplo de uma das cinéticas de espumação realizadas. Neste caso se utiliza o polímero PB.

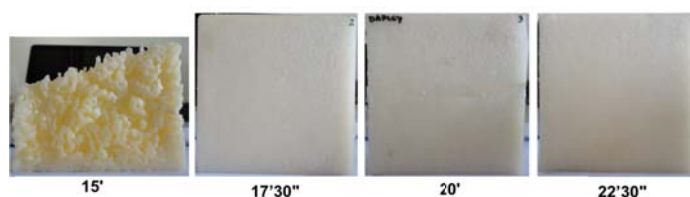


Figura 2.3. Cinética de espumação para o polímero PB com 1% de *Porofor MC-1*.

2.4.2 Espumas de borracha natural vulcanizadas anisotrópicas

A formulação utilizada para a produção das espumas de borracha natural vulcanizada bem como algumas características dos reagentes utilizados são mostrados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Características dos reagentes e formulação.

Matéria prima	Fórmula química	Phr *	Densidade (kg/m ³)	Pureza (%)	Fonte
Borracha natural seca (Crepe Claro Brasileiro)	(C ₅ H ₈) _n	100	930	-	-
Oxido de zinco	ZnO	4,25	300	94	Silox
Ácido esteárico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	3	850	95	Renichem
Enxofre	S ₈	2	450	99	Panreac
2-Mercaptobenzotiazol	S ₂ NC ₇ H ₇	1	142	96	Sigma Aldrich
Azodicarbonamida (3,9 μm)	C ₂ H ₄ O ₂ N ₄	5	160	99	Lanxess

*Parts per hundred of natural rubber

Neste trabalho foram produzidas três tipos de espumas de borracha natural com a mesma densidade, porém com estruturas celulares com distintos graus de anisotropia. Foi aplicada uma estratégia de fabricação baseada na utilização de precursores sólidos com diferente geometria. A terminologia empregada para denominar as espumas fabricadas é: NRFA (espuma de borracha natural de alta Anisotropía), NRFM (espuma de borracha natural de anisotropía Média) e NRFI (espuma de borracha natural Isotrópica).

O processo de produção destas espumas, baseado em espumação livre consiste em três etapas as quais são mostradas de modo esquemático na Figura 2.4.

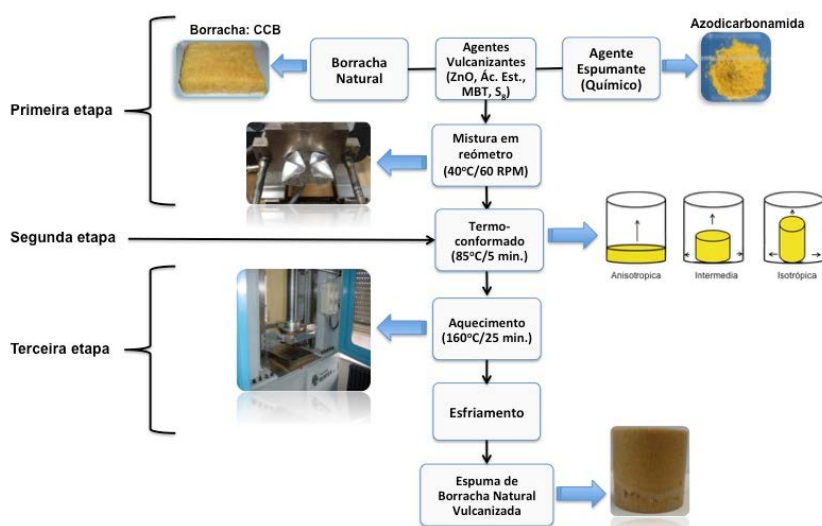


Figura 2.4. Esquema de produção das espumas de borracha natural anisotrópicas.

Na primeira etapa foi realizada uma mistura das matérias primas na proporção descrita na Tabela 2.2 em um reômetro *Haake* modelo *Rheodrive 5000*. Para a mistura, foi utilizada uma temperatura de 40°C. Em segundo lugar, após obter uma mistura homogênea, a mesma foi

termoconformada em uma prensa de pratos quentes para produzir os precursores sólidos. A temperatura empregada foi de 85°C e o tempo utilizado foi 5 minutos. Foram fabricados três tipos de precursores sólidos cilíndricos com a mesma massa, porém com diferentes formas e dimensões. As dimensões dos precursores sólidos NRFA são: 10 mm de altura e 31 mm de diâmetro. O precursor sólido NFRM possui 17,8 mm de altura e 23,2 mm de diâmetro e o precursor sólido NRFI possui 24,7 mm de altura e 19,7 mm de diâmetro, como mostrado na Figura 2.5.

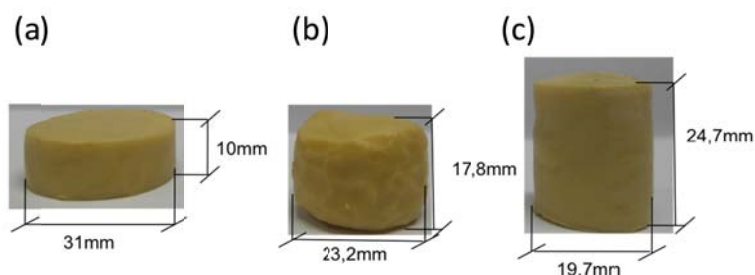


Figura 2.5. Precursores sólidos utilizados na fabricação das espumas de borracha natural. (a) NRFA. (b) NFRM e (c) NRFI.

Por último, os precursores sólidos obtidos foram colocados em um molde de aço inoxidável cilíndrico (diâmetro 32 mm e altura de 32 mm) para realizar a etapa de espumação final a qual foi gerado tanto a reticulação quanto a espumação do polímero. Uma prensa de pratos quentes foi utilizada no processo de transferência térmica necessário para reticular o polímero e decompor o agente espumante. O molde foi introduzido entre os pratos da prensa, os quais se encontravam a uma temperatura de 160°C. Não foi aplicado nenhum tipo de pressão sobre o material e os pratos da prensa se encarregavam unicamente de transmitir o calor necessário para o molde por meio de condução. Depois de 25 minutos o molde foi retirado da prensa e foi esfriado em água para em seguida desmoldear o material resultante. As espumas de borracha natural fabricadas com distintos graus de anisotropia e mesma densidade ($\rho_r \approx 0,3$) são mostradas na Figura 2.6.

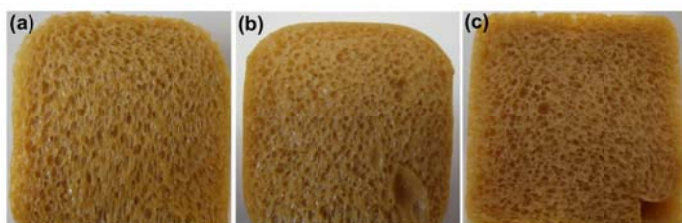


Figura 2.6. Espumas de borracha natural produzidas. (a) NRFA, (b) NFRM e (c) NRFI.

2.4.3 Espumas de borracha natural reticuladas com irradiação

A borracha natural seca tipo Crepe Claro Brasileiro também foi empregada como matriz polimérica na fabricação das espumas de borracha natural reticuladas por irradiação de elétrons. A formulação utilizada e algumas características dos reagentes utilizados são representadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Características dos reagentes e formulação.

Matéria prima	Fórmula química	Phr*	Densidade (kg/m ³)	Pureza (%)	Fonte
Borracha natural seca	(C ₅ H ₈) _n	100	930	-	-
Óxido de zinco	ZnO	0,25	300	94	Silox
Azodicarbonamida (3,9 µm)	C ₂ H ₄ O ₂ N ₄	10	160	99	Lanxess

*Parts per hundred of natural rubber

Foram fabricadas espumas de borracha natural reticuladas com distintas doses de irradiação de elétrons e para cada dose aplicada foi realizado um estudo da cinética de espumação (espumas fabricadas em diferentes tempos). A Figura 2.7 mostra uma representação esquemática do processo de produção das espumas de borracha natural reticuladas por irradiação de elétrons.

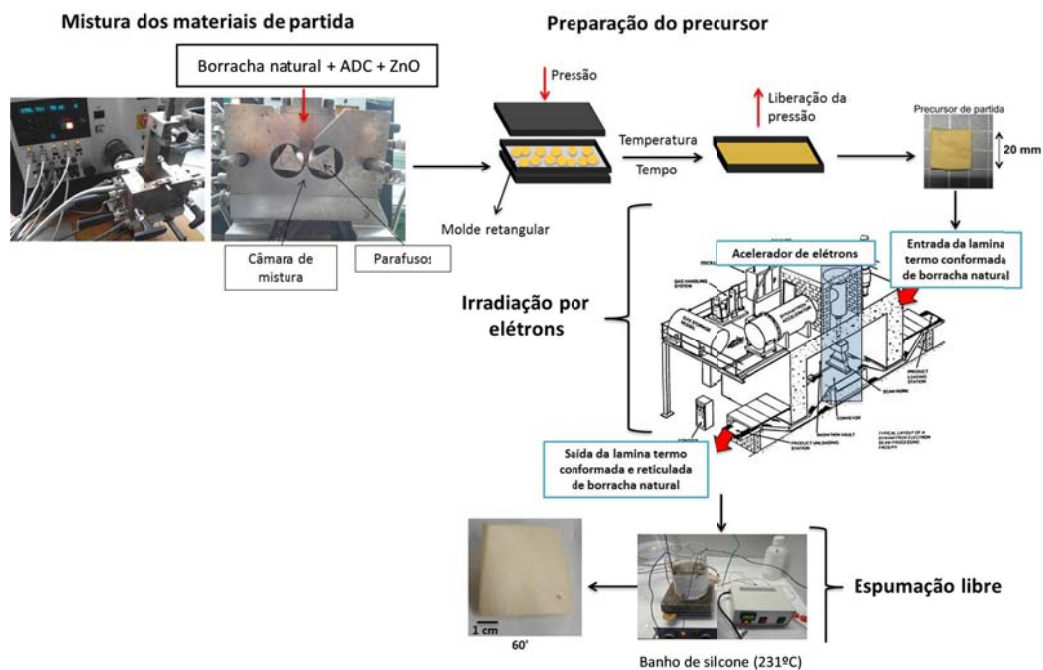


Figura 2.7. Esquema de produção das espumas de borracha natural reticuladas por irradiação de elétrons.

Em primeiro lugar, foi realizada uma mistura da formulação apresentada na Tabela 2.3 em um misturador interno Haake modelo *Rheodrive 5000* a 40°C a uma velocidade dos parafusos de 60 rpm. Após obter uma mistura homogênea, foi realizado um processo de termoconformação da mesma em uma prensa a 80°C sob uma pressão de 10 MPa durante 5 minutos com o objetivo de obter precursores em forma de laminas retangulares de aproximadamente 2 mm de espessura.

A lâmina produzida na etapa anterior foi submetida à irradiação de elétrons em um equipamento que pertence à empresa *Mevion Technology SL* localizada na cidade de Olvega (Soria). A energia empregada foi de 10 MeV, potencia de 40 kW, intensidade de aproximadamente 4 mA e frequência de 500 Hz. No final do processo foram produzidas lâminas de borracha natural e lâminas de borracha natural com ADC reticuladas com distintas doses de irradiação: 50 kGy, 75 kGy, 100 kGy, 125 kGy e 150 kGy.

As lâminas de borracha natural com ADC foram submetidas ao processo de espumação. Neste caso se optou por um processo de espumação livre, mas sem a utilização de moldes. Para este caso foi utilizado um sistema de espumação composto por um banho de silicone aquecido a alta temperatura, onde se submerge a amostra para produzir a expansão. A energia térmica necessária para produzir a decomposição do agente espumante foi fornecida por uma resistência colocada ao redor do béquer que continha silicone e por um aquecedor magnético. A temperatura do banho foi mantida constante (231°C) graças a utilização de termopares e de um controlador de temperatura. Um agitador magnético foi utilizado para obter uma maior homogeneidade térmica em todo o volume do béquer. Para cada dose de irradiação foram realizadas cinéticas de espumação nos seguintes tempos: 30, 37, 45, 53, 60, 75 e 90 segundos.

A Figura 2.8 mostra um exemplo de uma das cinéticas de espumação realizada sobre a amostra irradiada a 50 kGy. É possível observar que o grau de expansão do polímero aumenta com o tempo de espumação. No entanto, a partir de 60 segundos o grau de expansão se mantém praticamente constante. Também é possível observar como em baixos tempos a espumação começa nas laterais da amostra, fazendo com que a mesma se deforme. Porém, conforme o tempo avança, a espumação é produzida de forma mais homogênea em todo o volume da amostra.



Figura 2.8. Exemplo de uma cinética de espumação de uma amostra irradiada a 50 kGy.

2.5 Resultados

Esta sessão foi dividida em três tópicos devido a utilização de diferentes matrizes poliméricas e aos diferentes estudos realizados em casa uma delas. Por um lado, foi utilizado polipropileno que é um polímero termoplástico e por outro lado, foi empregada borracha natural que é um polímero elastomérico amorfo. Nos próximos tópicos serão descritos os principais resultados obtidos em cada um dos trabalhos realizados na tese.

2.5.1 Espumas de polipropileno

Neste tópico são descritos os principais resultados obtidos para o trabalho baseado em espumas de polipropileno. Este trabalho tem como objetivo estudar a evolução da estrutura celular em espumas compostas por polipropilenos com distintas arquiteturas moleculares e com diferentes tipos e concentrações de agentes espumantes fabricadas com densidade constante. Além disso, entender quais os mecanismos de degeneração da estrutura celular que prevalecem neste tipo de espumas poliméricas produzidas a partir de um processo de espumação livre.

2.5.1.1 Efeito do polipropileno

Em primeiro lugar foi realizado um estudo da influência da arquitetura da cadeia polimérica na estrutura celular de espumas baseadas em polipropileno. A Figura 2.9 mostra gráficos de densidade celular e tamanho de célula obtidos com o *ER* mais alto (4,5) e com o *ER* mais baixo (3) para os materiais celulares fabricados com os distintos polímeros empregados.

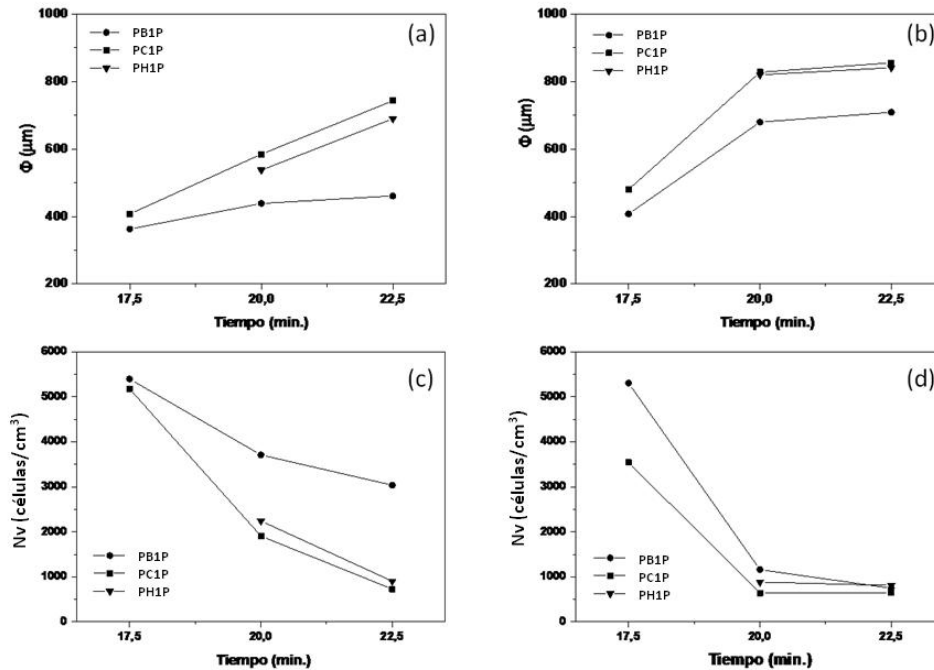


Figura 2.9. Tamanho de célula (Φ) e densidade celular (N_v) em função do tempo. (a,c) $ER = 3$. (b,d) $ER = 4,5$.

No caso das espumas fabricadas com $ER=3$ observa-se que a estrutura celular das espumas PC e PH claramente degeneram com o tempo porque o tamanho celular aumenta e a densidade celular diminui (Figura 2.9a e c). O polímero PB parece ser mais estável devido a que estes parâmetros não mudam consideravelmente. No entanto, quando o grau de expansão aumenta ($ER=4,5$) inclusive as estruturas celulares do polímero PB degeneram com o tempo porque se observa um incremento considerável no tamanho de célula e uma redução da densidade celular (Figura 2.9.b e d). O Tamanho de célula das espumas PB é, para todos os tempos de espumação considerados, inferior ao das espumas PH e PC. Além disso, as diferenças aumentam com o tempo de espumação como consequência de que o processo degenerativo é produzido a velocidades distintas em função do polímero empregado.

O polipropileno de cadeia ramificada (PB) demonstra ser mais estável em estado fundido que o de cadeia linear (PH) e o copolímero (PC), pois se pode observar que o processo de degeneração da estrutura celular é mais lento para este polímero. A maior estabilidade do PB pode ser justificada devido a suas propriedades em estado fundido, pois apresenta endurecimento por deformação e maior temperatura de cristalização que os demais polímeros estudados.

2.5.1.2 Efeito da concentração e do tipo de agente espumante

O segundo estudo realizado neste trabalho tem como objetivo observar as possíveis influências do tipo e quantidade de agente espumante na estrutura celular de espumas de polipropileno. Neste caso são utilizados agentes espumantes com distintos tamanhos de partícula (2 e 3,9 μm) e em distintas concentrações (1 e 2%). A Figura 2.10 mostra a estrutura celular das espumas de PC produzidas com duas quantidades de agente espumante (*Porofor MC-1*). A Figura 2.10a e c mostram as espumas produzidas com 1% de agente espumante e a Figura 2.10b e d, espumas produzidas com 2%.

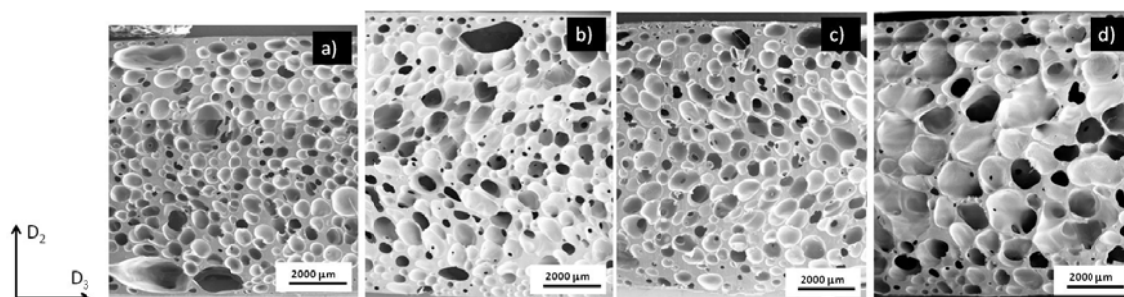


Figura 2.10. Espumas de PP de $ER=3$ com distintas quantidades de agente espumante. (a) PC1P 17.5 min (b) PC2P 17.5 min. (c) PC1P 20 min. (d) PC2P 20min.

Como se pode observar por meio das imagens, o aumento da quantidade do agente espumante resulta em um aumento do tamanho celular.

Na Figura 2.11 são mostrados os valores de tamanho de célula e densidade celular das espumas produzidas com diferentes tipos de agente espumante para o polímero PC. Tanto o grau de expansão ($ER=3$) quanto a quantidade de agente espumante (1% em peso) foi mantido constante.

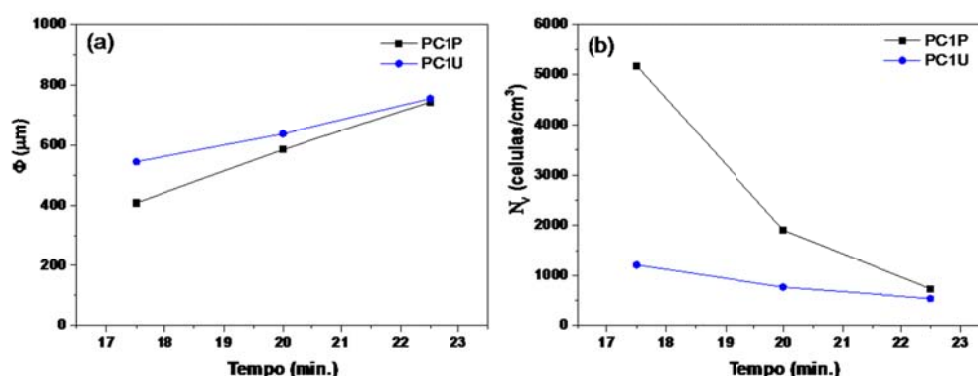


Figura 2.11. Tamanho de célula (Φ) e densidade celular (N_v) versus tempo para a espuma PC produzida com $ER=3$ e 1% wt para os dois agentes espumantes: *Porofor M-C1* e *Unicell D200*.

Observa-se que ao utilizar a ADC com tamanho médio de partícula mais baixo (*Unicell D200*) se produz um aumento no tamanho celular e uma diminuição da densidade celular. Uma possível explicação para esse comportamento poderia ser devido as diferentes velocidades de decomposição (Figura 7.9) dos dois tipos de agente espumante.

2.5.1.3 Estudo do conteúdo de célula aberta

Também foram realizadas medidas de conteúdo de célula aberta usando um picnometro de gás e os resultados obtidos são mostrados na Figura 2.12. Em geral, todas as espumas apresentam um alto nível de interconectividade (superior a 80%), exceto para a espuma de PB fabricada com $ER=4,5$ em 15 e 17,5 minutos, pois apresentam valores mais baixos. Além disso, o nível de interconectividade não evolui no intervalo de tempo estudado neste trabalho e em todos os casos apresenta valores elevados.

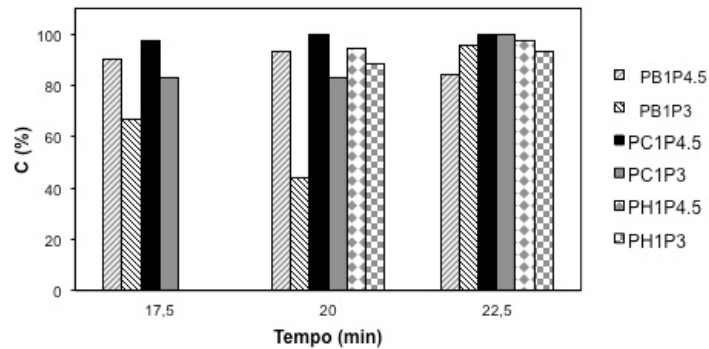


Figura 2.12. Conteúdo de célula aberta para as espumas com 1%P.

2.5.2 Espumas de borracha natural anisotrópicas

Neste trabalho foram produzidas espumas de borracha natural vulcanizadas com distintos graus de anisotropia utilizando uma estratégia baseada na utilização de precursores sólidos com distintas geometrias. Portanto, foi possível exercer um controle sobre a estrutura celular diferente das outras estratégias dos trabalhos desenvolvidos nesta tese, pois não se atua sobre parâmetros da estrutura celular como o tamanho da célula ou a densidade celular. Neste caso, se atua sobre outro parâmetro morfológico que é o grau de anisotropia e que exerce muita influência sobre determinadas propriedades das espumas geradas.

2.5.2.1 Estudo das propriedades estruturais

A estrutura celular dos três tipos de espumas produzidas é mostrada na Figura 2.13 por meio de imagens de SEM realizadas em um plano paralelo a direção de expansão (D_1) e no plano perpendicular a mesma (D_2).

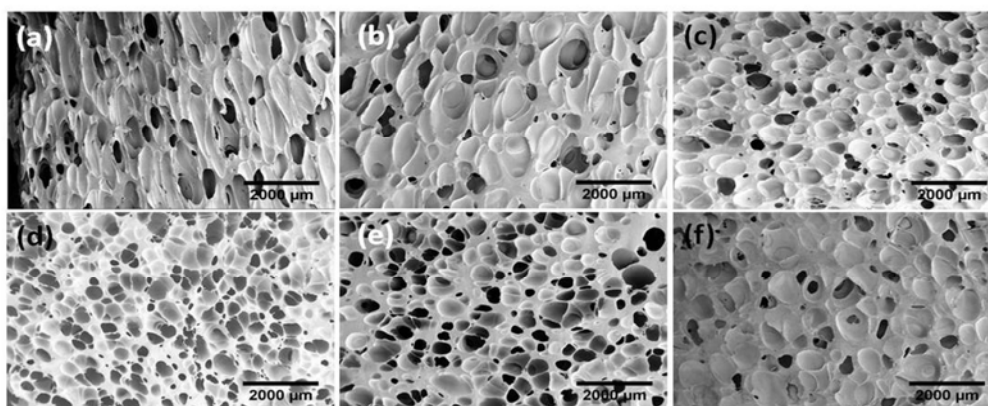


Figura 2.13. Imagens de SEM das espumas de borracha natural fabricadas. Plano de expansão: (a) NRFA. (b) NRFM. (c) NRFI. Plano perpendicular à direção de expansão. (d) NRFA. (e) NRFM. (f) NRFI.

As imagens realizadas no plano de expansão (Figuras 2.13a, b e c) mostram como a anisotropia das células variam dependendo das dimensões do precursor empregado. No caso do precursor NRFA que possui praticamente o mesmo diâmetro da cavidade do molde, o grau de anisotropia da espuma é maior que nas espumas geradas a partir dos demais precursores sólidos utilizados (NRFM e NRFI) cujo diâmetro é menor que a cavidade do molde. As imagens de SEM correspondentes ao plano perpendicular a direção de expansão (Figuras 2.13d, e, f) mostram células praticamente isotrópicas que confirmam que as células apresentam uma geométrica axisimétrica.

Parâmetros da espuma e da estrutura celular como a densidade relativa (ρ_r), grau de expansão volumétrico (ER), tamanho de célula em uma dimensão e em duas dimensões (Φ_1 , Φ_2 , $\bar{\Phi}$), seus correspondentes coeficientes de assimetria (AC), desvio padrão normalizado (NSD), grau de anisotropia (R), densidade de célula (N_o) e conteúdo de células abertas (C) são mostradas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Densidade relativa e parâmetros da estrutura celular.

Parâmetros	NRFA	NRFM	NRFI
ρ_r	0,339±0,018	0,376±0,021	0,364±0,080
ER	2,95	2,66	2,74
Φ_1 (µm)	584,1	532,1	401,4
NSD_1	0,56	0,53	0,49
AC_1	0,93	0,93	0,71
Φ_2 (µm)	235,5	363,6	444,2
NSD_2	0,58	0,54	0,53
AC_2	1,45	0,66	0,77
$\bar{\Phi}$	409,8	447,9	422,8
R	2,48	1,46	0,90
N_o (células/cm ³)	9519,4±2492	7664,5±2436	10239,3±2145
C (%)	44,1±4,2	35,3±10,5	52,4±1,0

Tanto a densidade relativa como o grau de expansão volumétrico é similar para todas as espumas produzidas. Este fato nos permite realizar uma comparação da estrutura celular entre

as espumas sem influência da densidade. A análise de imagem da estrutura celular no plano de expansão confirma os resultados observados previamente nas imagens de SEM. Os valores de anisotropia variam dependendo do precursor sólido utilizado. A amostra NRFA apresenta grau de anisotropia de 2,48 enquanto as amostras NRFM e FRFI apresentam baixos valores de anisotropia, 1,46 e 0,90, respectivamente. Apesar de que se produza uma variação considerável no grau de anisotropia, o tamanho de célula em duas dimensões ($\bar{\Phi}$) não varia significativamente. O mesmo comportamento foi obtido para N_0 , cujos valores são similares para todas as espumas produzidas indicando que a cinética de espumação e o grau de nucleação das células são similares para todas as espumas. Com respeito ao tamanho de célula unidimensional, Φ_1 e Φ_2 , são similares para as espumas isotrópicas. No entanto, estes valores começam a ser distintos quando a anisotropia da célula alcança valores elevados. Desta maneira, Φ_1 cresce e Φ_2 diminui quando há um aumento do grau de anisotropia. Em geral, a distribuição de tamanhos de célula é homogênea, pois os valores de NSD estão abaixo de um e são similares para todos os materiais. A forma da distribuição do tamanho de célula é parecida para todas as espumas porque as células grandes se encontram mais separadas da média que as células pequenas. Este fato se confirma pelos valores de AC que são positivos para todas as amostras.

2.5.2.2 Estudo das propriedades mecânicas

As espumas de borracha natural com distintos graus de anisotropia foram submetidas a ensaios de compressão na direção de expansão (D_1) e na direção perpendicular a expansão (D_2). Na Figura 2.14 se representa os módulos de compressão relativos à densidade para todas as espumas produzidas.

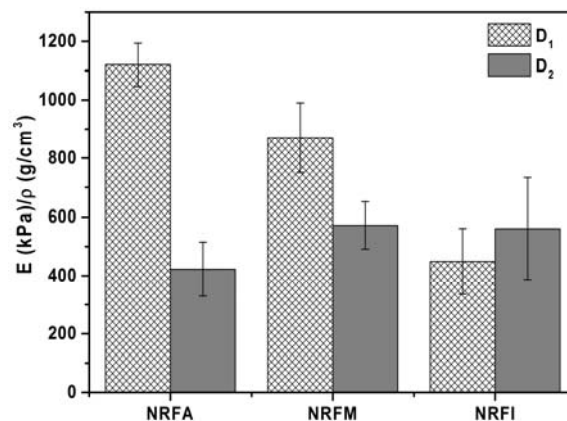


Figura 2.14. Módulo de compressão relativo em duas direções.

A tendência mais clara se observa na direção de expansão (D_1) na qual o módulo de compressão relativo aumenta com o grau de anisotropia. O módulo de compressão relativo mais alto foi obtido para a espuma anisotrópica (NRFA), cujo grau de anisotropia experimental é de 2,48 e o valor mais baixo foi obtido para a espuma isotrópica (NRFI) cujo grau de anisotropia experimental é de 0,9. Os módulos de compressão relativos obtidos para a direção D_2 são menores que os obtidos em D_1 , confirmando que as espumas apresentam estruturas celulares anisotrópicas nas quais as células se orientam na direção de expansão (D_1).

2.5.2.3 Comparação com modelos descritos na literatura

Um dos objetivos deste trabalho é a comparação dos resultados mecânicos obtidos experimentalmente com os modelos teóricos encontrados na literatura que descrevem o comportamento mecânico das espumas de célula aberta de baixa densidade na região elástica. A Figura 2.15 mostra uma das comparações realizadas neste trabalho entre o modelo descrito por *Huber e Gibson* [4] (modelo de célula retangular) e modelo descrito por *Kelvin* (modelo de célula em base tetracaidecahedro) [5], modificado por *Sullivan et al* [6,7], com os dados experimentais obtidos para as espumas de borracha natural.

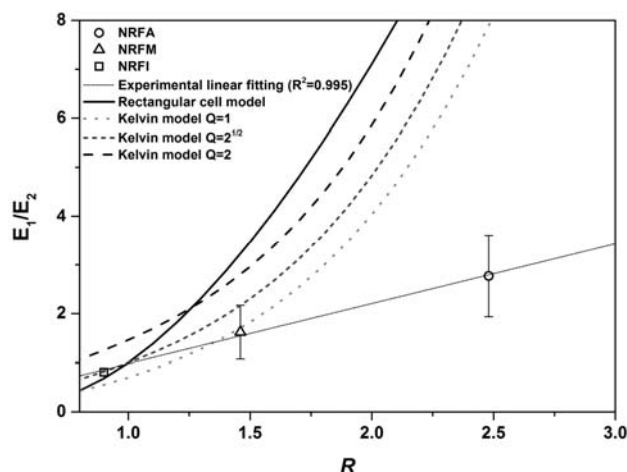


Figura 2.15. Valores teóricos para o modelo de célula retangular, modelo de *Kelvin* e valores experimentais.

Os resultados experimentais parecem encaixar bem com o modelo de *Sullivan* quando se consideram baixos graus de anisotropia. Neste caso, as espumas NRFI e NRFM. Isso pode ser devido a maior complexidade da geometria da célula empregada por este modelo, que proporciona uma descrição mais precisa da morfologia real das células das espumas de borracha natural. No entanto, quando se consideram altas anisotropias (espuma NRFA) o resultado experimental esta longe de ambas as predições. Portanto, pode-se dizer que os modelos considerados para descrever estruturas anisotrópicas são unicamente válidos quando se considera espumas de baixas anisotropias. Em materiais cuja anisotropia é superior a 1,5 começa a produzir um claro desvio entre as predições e os resultados experimentais. Além disso, pode-se dizer que o comportamento mecânico de espumas flexíveis de media densidade e com altos graus de anisotropia, como as desenvolvidos neste trabalho, não são descritas muito bem mediante os modelos mencionados. Para todos os modelos, as curvas teóricas obtidas evoluem de maneira exponencial, enquanto que os resultados experimentais apresentam uma tendência linear, como se observa no ajuste linear representado na Figura 2.15.

2.5.3 Espumas de borracha natural reticuladas fisicamente: Irradiação com elétrons

Neste trabalho foram fabricadas espumas de borracha natural reticuladas por irradiação de elétrons de alta energia e apresenta dois objetivos fundamentais: um deles é tornar independente o processo de espumação do processo de reticulação do polímero o qual é difícil

de conseguir em processos de reticulação química onde as duas reações (decomposição do agente de reticulação e do agente de espumação) se sobrepõe. O segundo objetivo é ser capazes de estabelecer um controle sobre a estrutura celular neste tipo de processo.

2.5.3.1 Estudo da influência da dose de irradiação no grau de reticulação

A dose a qual um material como a borracha natural é submetido à irradiação pode influenciar diretamente na espumação final da matriz polimérica bem como a estrutura celular da espuma, pois através desse processo é possível reticular o material e, portanto modificar a estrutura molecular do polímero. Com o objetivo de estudar a influência da dose de irradiação no grau de reticulação da borracha natural, foram realizadas medidas de densidade de ligações cruzadas em laminas irradiadas a distintas doses. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 2.16.

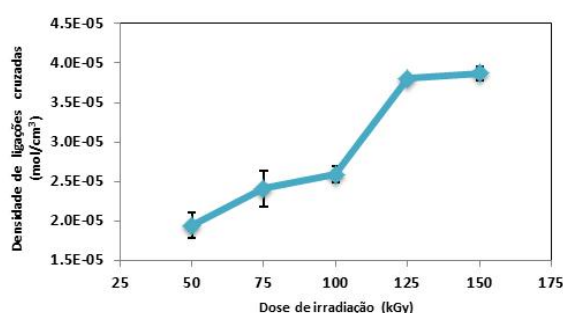


Figura 2.16. Densidade de ligações cruzadas em função da dose de irradiação.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se afirmar que a irradiação com elétrons de alta energia é um método eficaz para reticular a borracha natural, pois com o aumento da dose de irradiação há um aumento progressivo da densidade de ligações cruzadas. A partir de 125 kGy alcança um regime estacionário uma vez que não se observa um aumento considerável nos valores obtidos. No entanto, seriam necessário mais dados (doses irradiação mais elevadas) para poder confirmar esta tendência e afirmar que 125 kGy é a dose de irradiação em que se gera o grau de reticulação máximo para este tipo de polímero. Por outro lado, os resultados obtidos apresentam a mesma tendência observada em trabalhos anteriores descritos na literatura, onde a partir de 100 kGy tanto a densidade de ligações cruzadas como o conteúdo de gel da borracha natural permanece praticamente constante ^[8-11].

2.5.3.2 Estudo do grau de expansão

Nos gráficos da Figura 2.17 pode-se observar de forma quantitativa como a dose de irradiação e, portanto o grau de reticulação afeta de forma notável o grau de expansão das espumas.

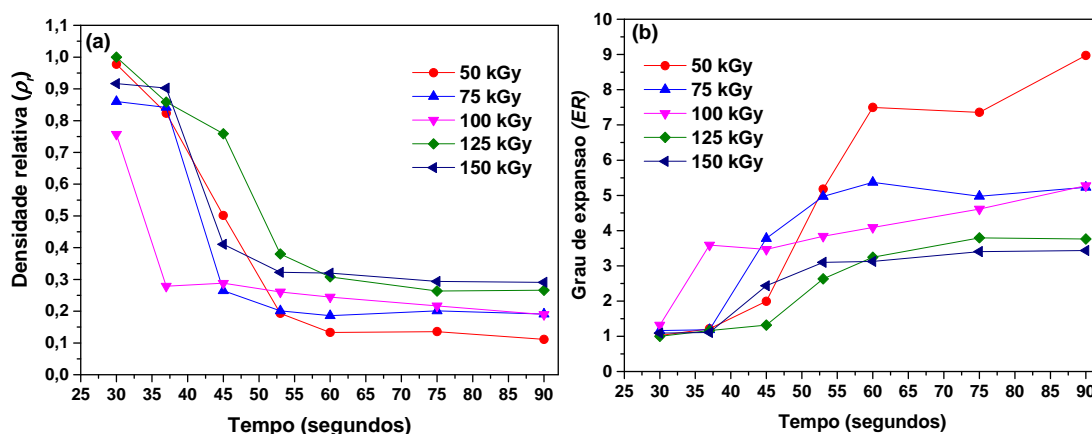


Figura 2.17. (a) Densidade relativa e (b) grau de expansão em função do tempo para as espumas de borracha natural irradiadas a distintas doses.

De acordo com os valores obtidos se confirma que para cada um dos materiais considerados (irradiados a distintas doses) há uma diminuição gradual da densidade ao aumentar o tempo de espumação. Esta diminuição ocorre principalmente no intervalo entre 30 (tempo inicial considerado) e 53 segundos. A partir deste ponto a densidade das espumas (ou seu grau de expansão, Figura 2.17b) se mantém praticamente constante. No entanto e apesar de que a tendência geral é muito similar em todos os casos, pode-se observar que o grau de expansão máximo alcançado por estas espumas (que ocorre em 60 segundos) depende da dose de irradiação aplicada. Neste tempo, as maiores densidades são obtidas para as amostras irradiadas com 150 kGy ($\approx 300 \text{ kg/m}^3$), enquanto que as menores densidades são alcançadas para a amostra irradiadas a 50 kGy ($\approx 100 \text{ kg/m}^3$). Este comportamento poderia ser explicado através de dois fatores: em primeiro lugar, que existe alguma modificação na cinética de decomposição da azodicarbonamida com a dose de irradiação e em segundo lugar, que as propriedades do polímero sofrem modificações devido ao processo de reticulação gerado após o processo de irradiação.

Com respeito ao primeiro fator, foi observado mediante medidas de análise térmicas sobre as laminas de borracha natural e ADC (sessão 7.3.2.1.2) que não há uma influencia clara no processo de decomposição da ADC pelo processo de irradiação. Ao contrário, e referente ao segundo fator, foi observado que o grau de reticulação do polímero (densidade de ligações cruzadas) modifica claramente com as distintas doses de irradiação empregadas (Figura 2.16).

2.5.3.3 Análise da estrutura celular

A análise da estrutura celular se centrará em dois aspectos: em primeiro lugar, em estudar como o nível de irradiação influencia na estrutura celular. Para isso será realizada uma comparação qualitativa das estruturas celulares das espumas produzidas em um tempo fixo (60 segundos) e com distintas doses de irradiação. Em segundo lugar, será estudada umas das cinéticas de espumação, concretamente a realizada com espumas irradiadas a 50 kGy. Para isso, se comparará de forma qualitativa as estruturas celulares de todos os tempos de espumação. Os mecanismos chave na evolução de um processo de espumação como os de nucleação, crescimento e degeneração da estrutura celular serão estudados.

Em relação ao primeiro tipo de análise, na Figura 2.18 são mostradas as estruturas celulares (mediante imagens de SEM a uma magnificação de 250x) das espumas de borracha natural irradiadas a distintas doses e produzidas a um tempo fixo de espumação (60 segundos). Além disso, nesta Figura esta representada junto com a estrutura celular de cada espuma, as distribuições de tamanho de celular (*bin size* = 20 μm).

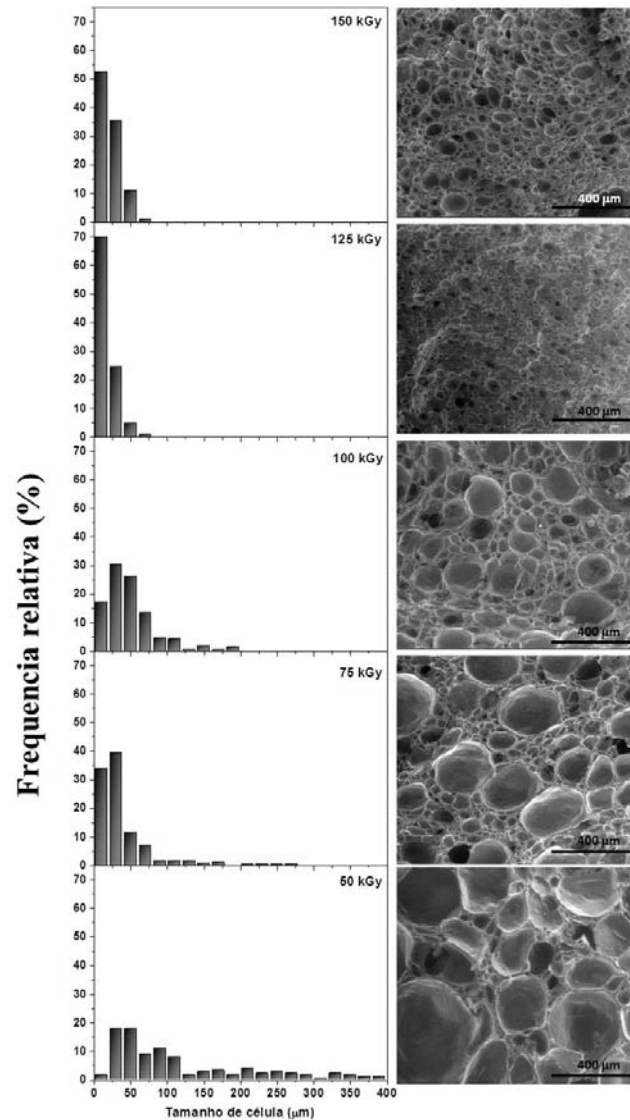


Figura 2.18. Imagens de SEM das espumas de borracha natural fabricadas a distintas doses de irradiação e ao mesmo tempo de espumação, 60 segundos.

As imagens de SEM mostram uma clara influência da dose de irradiação na estrutura celular das espumas. Em geral, com o aumento da dose de irradiação se produz uma diminuição do tamanho de célula médio. No entanto, a partir de 125 kGy as espumas não sofrem mudanças significativas na estrutura celular pois a amostra fabricada a 150 kGy apresenta uma estrutura similar a fabricada a 125 kGy. As espumas produzidas com doses de irradiação mais baixas (50 e 75 kGy) apresentam uma estrutura bimodal, ou seja, estão compostas tanto por células muito grandes quanto por células muito pequenas. Em geral, as células pequenas formam grupos ao redor das células grandes. Quando aumenta a dose de irradiação se produz uma diminuição

deste fenômeno e como consequência, se gera estruturas mais homogêneas, como é possível observar nas amostras fabricadas a 125 e 150 kGy. Em relação aos gráficos de distribuição de tamanhos de células, observa-se que com o aumento da dose de irradiação se produz estruturas celulares mais homogêneas.

No segundo estudo, foi realizado cinéticas de espumação, concretamente na espuma irradiada a 50 kGy. Este estudo está representado na Figura 2.19 onde se observa a evolução da estrutura celular por meio de imagens de SEM e seus respectivos gráficos de distribuição de tamanho de célula. Os tempos de espumação empregados foram: 30, 37, 45, 53, 60, 75 e 90 segundos.

Neste caso, o tempo de espumação também influencia claramente na estrutura celular das espumas. Isso pode ser devido a que quanto maior o tempo de espumação, maior é a quantidade de gás gerado pela decomposição do agente espumante e, portanto se produzem um maior número de células (aumentos na taxa de nucleação). No mesmo sentido, quando aumenta o tempo de espumação se observa um aumento no tamanho das células, fenômeno característico de uma diminuição da densidade do material. Em relação aos gráficos de distribuição do tamanho de célula, observa-se que com o aumento do tempo de espumação ocorre um alargamento dos mesmos, o que se traduz em estruturas celulares menos homogêneas. Na espuma fabricada a 30 segundos, a maior parte das células apresentam tamanhos inferiores a 100 μm enquanto que a amostra fabricada a 90 segundos, mais de 50% das células possuem tamanhos superiores a 100 μm .

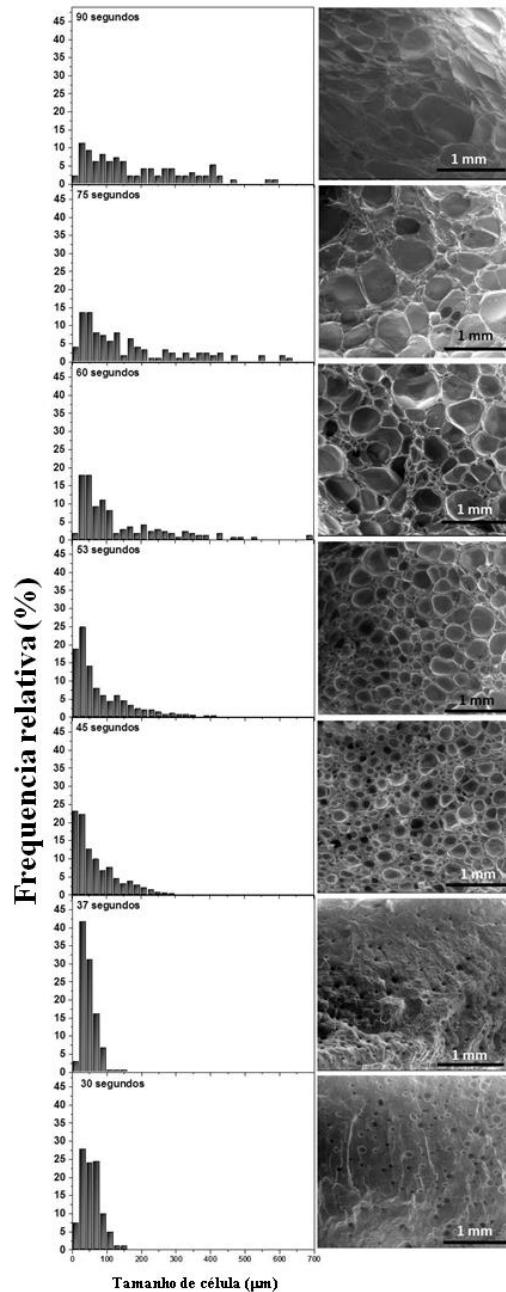


Figura 2.19. Imagens de SEM das espumas de borracha natural reticulada a 50 kGy e fabricadas a distintos tempo de espumação a uma temperatura fixa.

2.6 Conclusões

Um dos principais objetivos mencionados nessa tese foi atingido uma vez que foram desenvolvidas estratégias que permitem exercer um controle da estrutura celular em sistemas poliméricos distintos como a borracha natural reticulada e o polipropileno. Um esquema resumido das estratégias bem como alguns dos principais resultados obtidos é mostrado na Figura 2.20.

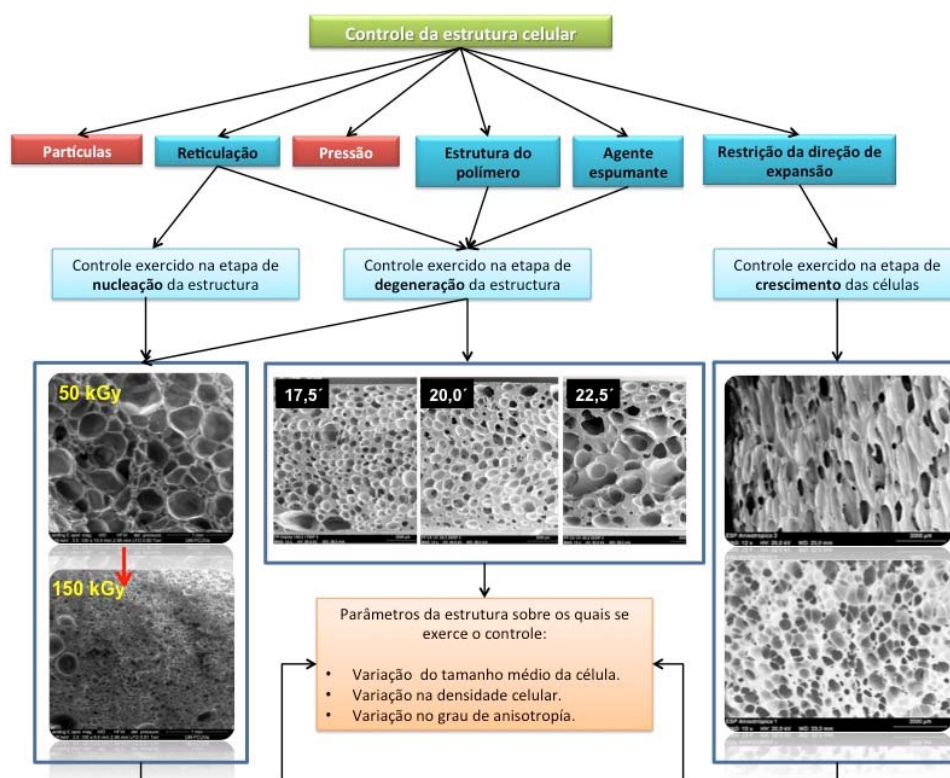


Figura 2.20. Esquema geral da tese com os trabalhos desenvolvidos e seus principais resultados.

Em primeiro lugar, foi possível estabelecer mecanismos de controle da estrutura celular em um polímero como o polipropileno, que a priori é muito difícil de reticular e ademais, empregando um processo de produção (espumação livre) mediante o qual não se aplica pressões externas ao polímero. Estes mecanismos foram baseados no uso de polipropilenos com diferentes arquiteturas moleculares e no uso de agentes espumantes com diferentes tamanhos de partícula. Um aspecto importante deste trabalho é que o controle foi exercido nas últimas etapas do processo de espumação onde a estrutura celular começa a sofrer processos degenerativos. Estes processos, todavia não foram estudados com detalhe, especialmente em espumas poliméricas e existe uma falta de entendimento sobre quais são os principais mecanismos que causam sua degeneração. No trabalho desenvolvido nesta tese foi demonstrado que o endurecimento por deformação e a temperatura de cristalização são os parâmetros determinantes para explicar e controlar os mecanismos de degeneração da estrutura celular.

Em segundo lugar, foi implementada uma nova metodologia no campo das espumas elastoméricas para desenvolver estruturas celulares com elevada anisotropia. Neste caso, se trata de uma matriz polimérica de borracha natural reticulada mediante um processo de vulcanização (ligações de enxofre). Esta metodologia está baseada no uso de precursores sólidos com a mesma geometria, mas com dimensões distintas. Esta peculiaridade, junto com as características inerentes do polímero (T_g muito baixa e alta viscosidade por sua reticulação) permite que o momento em que se produz a restrição da expansão do polímero em uma única direção (dentro de moldes) seja distinto e desta maneira, foram geradas espumas com a mesma densidade mas com distintos graus de anisotropia. Por tanto, foi exercido um controle da

estrutura celular de uma maneira diferente da desenvolvida em outros trabalhos incluídos nesta tese, pois se atuou principalmente na etapa de crescimento das células. Em um determinado momento de seu crescimento, modificam sua morfologia e se convertem em células alongadas e, portanto, com propriedades distintas em função da direção sobre a qual é medida (células anisotrópicas). Neste trabalho, o enfoque principal foi em como as propriedades mecânicas são modificadas com respeito ao grau de anisotropia observando-se como espumas com alta anisotropia apresentam claros incrementos em suas propriedades mecânicas (módulo de compressão). Além disso, foram comparados os resultados experimentais obtidos com modelos clássicos de comportamento de estrutura celulares anisotrópicas.

Por último, mediante o emprego de irradiação por elétrons de alta energia foram obtidas espumas de borracha natural com distintas estruturas celulares: desde espumas com estruturas bimodais e com tamanhos médios de célula em torno de 130 μm (baixa dose de irradiação) até espumas com estruturas celulares muito homogêneas e com tamanhos medias de células abaixo de 20 μm . Embora tenha sido comprovado que o grau de expansão das espumas também varia em função da dose de irradiação aplicada, a principal causa pela qual se geram modificações importante na estrutura células são as modificações produzidas no grau de reticulação do polímero. Este fato permitiu modificar as propriedades da matriz polimérica (viscosidade) previamente ao processo de espumação e, portanto, exercer um controle sobre os mecanismos de degeneração da estrutura celular e sobre a estrutura final das espumas produzidas.

2.7 Referências

- [1] Huber, A.T.; Gibson, L.J. Anisotropy of polymer foams. *Journal of Materials Science*. v.23, p. 3031–3040, 1988.
- [2] Sullivan, R.M.; Ghosn, L.J., Lerch, B.A. A general tetrakaidecahedron model for open-celled foams. *The International Journal of Solids and Structures*. v.45, p.1754–1765, 2008.
- [3] Sullivan, R.M. and Ghosn, L.J. Shear moduli for non-isotropic, open cell foams using a general elongated Kelvin foam model. *The International Journal of Engineering Science*. v.47, p.990–1001, 2009.
- [4] Huber, A.T.; Gibson, L.J. Anisotropy of polymer foams. *Journal of Materials Science*. v.23, p.3031–3040, 1988.
- [5] Thomson, W. (Lord Kelvin). On the division of space with minimum partitional area. *Philosophical Magazine*.v.25, p.503-514, 1887.
- [6] Sullivan, R.M.; Ghosn,L.J.; Lerch, B.A. A general tetrakaidecahedron model for open-celled foams. *International Journal of Solids*. v. 45, p.1754–1765, 2008.
- [7] Sullivan, R.M.; Ghosn, L.J. Shear moduli for non-isotropic, open cell foams using a general elongated Kelvin foam model. *International Journal of Engineering Science*. v.47, p.990–1001, 2009.
- [8] Khalid, M.; Ismail, A.F.; Ratnam, C.T.; Faridah, Y.; Rashmi, W.; AlKhati, M.F. Effect of radiation dose on the properties of natural rubber nanocomposite. *Radiation Physics and Chemistry*. v.79, p.1279–1285, 2010.
- [9] Ratnam, C.T.; Nasir, M.; Baharin, A.; Zaman, K. Electron beam irradiation of epoxidized natural rubber. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. v.171, p.455-464, 2000.
- [10] Sharif, J.; Yunus, W.M.Z.W.; Hj, K.Z.; Dahlan, M. Preparation and properties of radiation crosslinked natural rubber/clay nanocomposites. *Polymer Testing*. v.24, p.211–217, 2005.
- [11] Manaila, E.; Craciun, G.; Stelescu, M.D.; Ighigeanu, D.; Ficai, M. Radiation vulcanization of natural rubber with poly functional monomers. *Polymer Bulletin*. v.71, p.57–82, 2014.

CAPÍTULO 3:
REVISIÓN DE CONCEPTOS

Índice

3.1 Conceptos generales de los materiales celulares	48
3.1.1 Estructura celular	49
3.1.2 Densidad	49
3.1.3 Tamaño de celda	50
3.1.4 Distribución de tamaños de celda	51
3.1.5 Contenido de celda abierta (C)	52
3.1.6 Anisotropía.....	52
3.1.7 Fracción de masa en las aristas (f_s)	53
3.2 Etapas básicas de un proceso de espumado	53
3.2.1 Nucleación	54
3.2.2 Crecimiento celular	56
3.2.3 Mecanismos de degeneración de la estructura celular	57
3.2.4 Estabilización.....	59
3.3 Reticulación química y física de polímeros y su influencia en el proceso de espumado ...	60
3.3.1 Reticulación química	60
3.3.2 Reticulación física.....	63
3.3.3 Determinación del grado de reticulación	64
3.3.4 Efecto de la reticulación en el proceso de espumado	65
3.3.5 Control del proceso de expansión	69
3.3.6 Control de la densidad de la espuma.....	71
3.3.7 Control del tamaño de celda.....	72
3.3.8 Espumado mediante el proceso de reticulación por irradiación	73
3.3.9 Espumado mediante el proceso de reticulación química	74
3.3.10 Comparativa entre los procesos de reticulación física y química	75
3.4 Relación estructura-propiedades en los materiales celulares poliméricos y modelos de comportamiento mecánico	76
3.5 Espumas de poliolefinas	81
3.5.1 Procesos de producción de espumas de poliolefina.....	83
3.5.1.1 Agentes espumantes	84
3.5.1.2 Tecnologías de espumado en espumas de poliolefina	85
3.6 Espumas de caucho natural	89
3.6.1 Estructura química y propiedades del caucho natural	89
3.6.2 Procesos de producción de espumas de caucho natural en suspensión acuosa.....	91
3.6.2.1 Método Dunlop	92
3.6.2.2 Método Talalay	93
3.7 Referencias	95

En este apartado se abordan los conceptos básicos necesarios para la comprensión del estudio que se ha realizado en este trabajo. Para ello se realizará una revisión general de las principales características estructurales, propiedades, procesos de fabricación, etc. de materiales celulares, en general, y de materiales celulares basados en polipropileno y caucho natural, en concreto.

3.1 Conceptos generales de los materiales celulares

Los materiales celulares (espumas) pueden ser encontrados en la naturaleza y también se pueden producir de manera sintética, como es el caso de los materiales celulares poliméricos. Estos materiales se definen como materiales compuestos por dos fases: una fase gaseosa proveniente de un agente espumante físico o químico dispersa en una fase sólida compuesta por un polímero ^[1]. Tanto la fase sólida como la fase gaseosa pueden estar compuestas por distintos materiales dependiendo de las propiedades y productos deseados, como se muestra en la Figura 3.1.

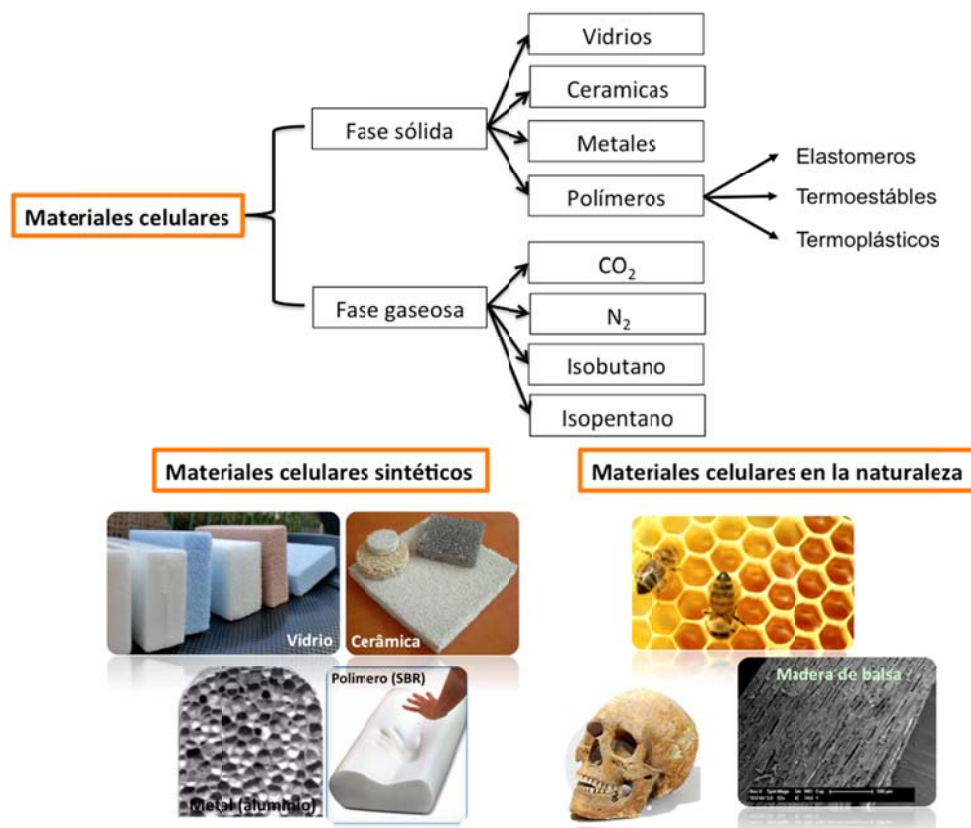


Figura 3.1. Distintos polímeros y agentes espumantes que pueden ser empleados en la fabricación de un material celular sintético. Materiales celulares naturales y sintéticos.

Los materiales celulares se pueden clasificar de distintas maneras: en función del tipo de estructura celular, de la densidad, de los tamaños y distribución de tamaños de celda, del contenido de celda abierta y de la anisotropía de las celdas. Estos parámetros serán descritos con más detalle a continuación.

3.1.1 Estructura celular

Con respecto al tipo de estructura celular, los materiales celulares pueden ser de celda abierta o cerrada. En los materiales de celda abierta el gas puede circular libremente entre las celdas ya que estas están interconectadas de forma que tanto la fase sólida como la gaseosa forman un continuo. En los materiales de celda cerrada, el gas en el interior del material está contenido, a su vez, en el interior de poros o celdas formando una fase discontinua. Un tercer tipo de material celular son los que presentan una estructura intermedia entre las anteriores denominándose como estructuras de celda parcialmente abierta. En la Figura 3.2 se muestran los tres tipos de estructuras descritas.

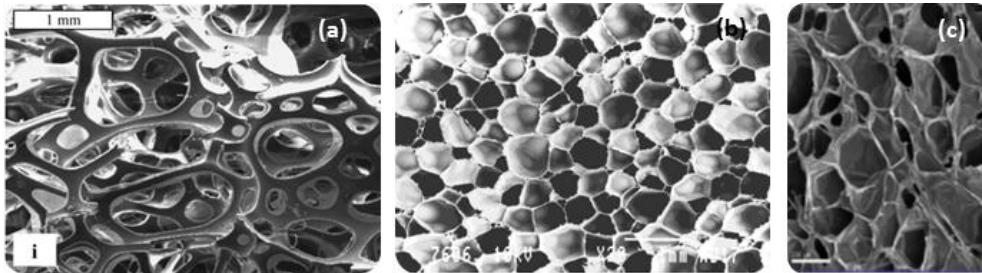


Figura 3.2. Ejemplo de estructura celular de (a) celda abierta (b) celda cerrada y (c) estructura intermedia.

3.1.2 Densidad

Una segunda clasificación de los materiales celulares es en función de su densidad. Este parámetro es muy importante ya que puede determinar tanto sus propiedades como su campo de aplicación. Para materiales celulares es común describir la densidad en términos de *densidad relativa* (ρ_r), la cual puede ser definida como el cociente entre la densidad del material celular o espuma (ρ_{espuma}) y la densidad del sólido de partida ($\rho_{sólido}$) como se muestra en la ecuación 3.1

$$\rho_r = \frac{\rho_{espuma}}{\rho_{sólido}} \quad (3.1)$$

Los materiales celulares pueden ser de alta densidad ($\rho_r > 0,6$) lo cuales están compuestos por una pequeña cantidad de celdas (en ocasiones se les denomina como materiales porosos), media densidad ($0,3 < \rho_r < 0,6$), con mayor cantidad de celdas que los de alta densidad, y baja densidad ($\rho_r < 0,3$), compuestos por una gran concentración de celdas. La densidad relativa es un factor fundamental en las propiedades finales de los materiales celulares porque puede influir tanto en la estructura celular como en todas las propiedades del material.

A lo largo de esta tesis también se utilizará el concepto de *Grado de Expansión (ER)*, que es determinado a través del inverso de la densidad relativa como se muestra en la ecuación 3.2.

$$ER = \frac{1}{\rho_r} = \frac{\rho_{sólido}}{\rho_{espuma}} \quad (3.2)$$

3.1.3 Tamaño de celda

Un tercer factor fundamental en las propiedades de los materiales celulares es el tamaño de celda. Este parámetro puede ser función tanto del tipo de matriz polimérica y agente espumante utilizados como del proceso de fabricación empleado. La introducción de cargas en el polímero como refuerzo podría suponer un factor adicional ya que se inducen fenómenos de nucleación heterogénea (sección 3.2.1).

El tamaño de celda hace referencia al diámetro medio de las celdas que componen un material celular. El modo más común de determinarlo es siguiendo el procedimiento descrito por la norma ASTM D3576, basado en el Método de las Intersecciones ^[2]. Para la medida de los tamaños de celda de las espumas analizadas en esta tesis se ha utilizado un software desarrollado en el laboratorio *CellMat* basado en un programa de análisis de imagen, (*Image J*) ^[3]. Este software permite determinar, además del tamaño de celda, parámetros tales como la densidad celular, (i.e. el número de celdas por unidad de volumen) y el ratio de anisotropía (*R*). Este último parámetro se describirá con más detalle en la sección 3.1.6 por ser una característica morfológica común en las espumas de caucho natural fabricadas en uno de los trabajos descritos en esta tesis.

En general las estructuras celulares generadas en procesos de espumado son monomodales. El que aparezcan celdas de diferentes tamaños (y por tanto una distribución de tamaños de celda) se debe por una parte a que las celdas nuclean de manera aleatoria en el espacio y el tiempo, y por otra parte a que el gas difunde de las celdas pequeñas a las grandes, como sucede en uno de los mecanismos de degeneración de la estructura celular, engrosamiento, y que será descrito con más detalle en la sección 3.2.3. La difusión de gas desde las celdas pequeñas a las grandes se puede entender mediante ecuaciones clásicas que consideran la presión dentro de una celda en el seno del polímero fundido:

$$P = 2\sigma/r \quad (3.3)$$

P es la diferencia de presión entre el gas y el líquido circundante, σ es la tensión superficial y *r* es el radio de la celda. Las celdas pequeñas contienen gas a una presión mayor que las grandes; por lo tanto, la difusión se produce siempre desde las celdas de menor tamaño a las de mayor tamaño ^[4].

El tamaño de celda puede influir en diversas propiedades de los materiales celulares como en el caso de su capacidad de aislamiento térmico. En general, una reducción del tamaño de celda se traduce en una reducción de la conductividad térmica. Sin embargo, el efecto que tiene sobre propiedades mecánicas medidas a bajas deformaciones como el módulo de Young, no es tan claro. Esto se puede observar en la Figura 3.3 donde se representan medidas del módulo de Young de espumas de polietileno (PE) con la misma densidad y con distintos tamaños de celda (distintas densidades de celdas) en tres direcciones distintas.

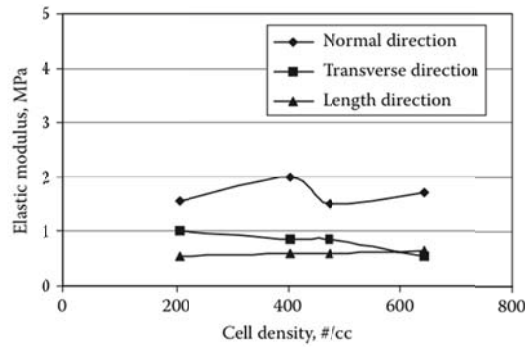


Figura 3.3. Modulo elástico vs densidad celular para espumas de PE [4].

Se puede ver como para cambios apreciables en la densidad de celdas (número de celda por cm^3), y por tanto en el tamaño de celda, no se observan variaciones importantes en el módulo de Young en cualquiera de las tres direcciones analizadas.

3.1.4 Distribución de tamaños de celda

Así como hay una influencia clara del tamaño de celda en algunas propiedades de los materiales celulares [5], la distribución de tamaños de celda juega igualmente un papel importante. Este parámetro representa un factor determinante tanto en la resistencia mecánica como en el aislamiento térmico de los materiales celulares. Dentro de un proceso de espumado existen muchos mecanismos que afectan a la distribución de tamaños de celda de un material celular como es el caso de los mecanismos de nucleación, crecimiento, coalescencia y engrosamiento (estos conceptos serán abordados con mas detalle en el apartado 3.2.3). Cada uno de estos depende a su vez de una serie de factores, tales como la viscosidad en fundido de la matriz polimérica, temperatura de solubilidad del agente espumante, presión, y el uso de agentes de nucleación [6]. En la Figura 3.4 se presentan dos ejemplos de histogramas típicos de distribución de tamaños de celda en materiales celulares. El de la izquierda corresponde a una muestra con una distribución de tamaños de celda muy ancha mientras que el de la derecha corresponde a una muestra con una distribución de tamaños de celda estrecha y por tanto homogénea.

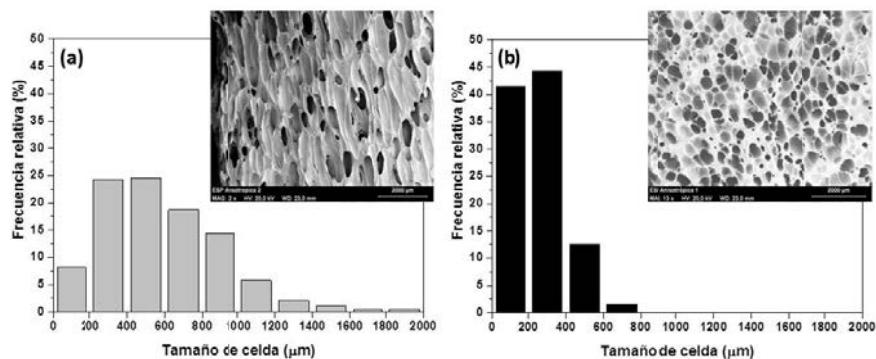


Figura 3.4. Ejemplos de histogramas de distribución de tamaños celulares (a) no homogéneo e (b) homogéneo.

En relación a las propiedades mecánicas, un material con una distribución de tamaños de celda ancha presenta propiedades inferiores a las de un material con una distribución de tamaños de

celda estrecha. En el primero de los casos, la fracción de masa sólida no estaría distribuida de forma homogénea, lo que implicaría que los esfuerzos a los que pueda estar sometido el material no se propaguen de la misma forma a lo largo de todo el volumen del mismo, o que la propagación de grietas se vea favorecida en zonas con menor fracción de material sólido.

3.1.5 Contenido de celda abierta (C)

Como ya se mencionó en apartado 3.1.1, las espumas pueden presentar estructuras de celda abierta o de celda cerrada o una situación intermedia entre ambas conocida como estructura de celda parcialmente abierta (Figura 3.2). El contenido de celda abierta se puede determinar a través de la ecuación 3.4:

$$C = \frac{\text{Volumen de celdas interconectadas}}{\text{Volumen de gas total}} \quad (3.4)$$

Para calcular el volumen de celdas interconectadas se pueden utilizar picnómetros de gas o de aire siguiendo el procedimiento descrito bajo la norma ASTM D6226-10 ^[7].

Las espumas de celda abierta presentan diversas aplicaciones: en absorción o atenuación de ondas sonoras, en sistemas donde se requiere una gran capacidad de recuperación del material tras un esfuerzo compresivo, (asientos, colchones) o para el uso en filtros, etc. Por otro lado, la rigidez, la resistencia y la estabilidad dimensional en espumas de celda abierta es más baja que en espumas de celdas cerrada ya que la presencia de paredes en las celdas genera una contribución adicional en la respuesta mecánica.

3.1.6 Anisotropía

Las estructuras celulares pueden ser clasificadas como anisotrópicas cuando están compuestas por celdas alargadas en una dirección específica. Estos materiales celulares se pueden encontrar en la naturaleza. Un ejemplo claro es la madera de balsa. Ejemplos de estructuras isotrópicas y anisotrópicas se muestra en la Figura 3.5.

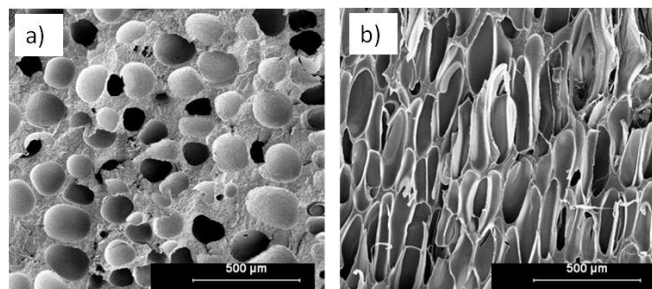


Figure 3.5. Espumas poliméricas con estructura celular (a) isotrópica y (b) anisotrópica.

Es posible obtener este tipo de espumas poliméricas cuando en el proceso de fabricación la expansión de la espuma es restringida en una sola dirección mediante la utilización de un molde cerrado. En estos casos, la celda se orienta de forma preferente en una única dirección (celda *axisimétrica*). La anisotropía se puede caracterizar mediante la determinación del *Ratio de*

Anisotropía (R), definido como el cociente entre el diámetro promedio de la celda medido en la dirección de crecimiento y el diámetro medido en la dirección transversal ^[1].

El hecho de que las celdas estén orientadas preferentemente en una cierta dirección promueve que las propiedades medidas en esa misma dirección varíen con respecto a aquellas medidas en la dirección transversal ^[1,8]. Por un lado, este tipo de estructuras presenta mejores propiedades mecánicas en la dirección de crecimiento de las celdas que un material isotrópico ($R=1$). Por otro lado, este efecto es perjudicial para el aislamiento térmico en materiales de baja densidad relativa, en los que la conductividad térmica es mayor en la dirección en la que las celdas están orientadas ^[9,10].

3.1.7 Fracción de masa en las aristas (f_s)

La fase sólida en los materiales celulares se distribuye entre los principales componentes de las celdas, que son básicamente: paredes, aristas y vértices. En la Figura 3.6 se observa una idealización de una celda 3D en la que se puede ver cada uno de estos componentes. La presencia de paredes en las celdas es un factor clave para determinar el comportamiento físico de los materiales celulares en cuanto a sus propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y acústicas ^[11].

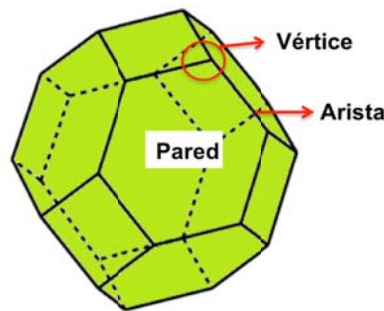


Figura 3.6. Modelo de Kelvin de una sola celda: las partes de colores representan las paredes de las celdas, mientras que las líneas de puntos representan las aristas.

La determinación de la fracción de masa en las aristas (f_s) permite considerar situaciones intermedias, entre una espuma de celda abierta ideal ($f_s=1$) y una espuma de celda cerrada ($f_s<1$). La ecuación 3.5 muestra cómo se calcula la fracción de masa en las aristas que es el cociente entre la cantidad de material contenido en las aristas y el material en toda la espuma (aristas + paredes).

$$f_s = \frac{\text{masa en las aristas}}{\text{masa en las aristas} + \text{masa en las paredes}} \quad (3.5)$$

3.2 Etapas básicas de un proceso de espumado

Para entender mejor los distintos factores que afectan a un proceso de espumado y la posterior estructura celular y propiedades de la espuma generada, conviene explicar en detalle las principales etapas de un proceso de espumado de una matriz polimérica, sea por métodos físicos o químicos. Los principales mecanismos físicos que típicamente se presentan durante la

generación de una espuma polimérica son: nucleación celular, crecimiento de las celdas, coalescencia y engrosamiento y estabilización de la estructura celular. Parte de estas etapas son presentadas en la Figura 3.7. En ciertas ocasiones, como se sucede con la gran mayoría de las espumas poliolefinicas y de caucho natural, hay una etapa previa de adecuación de la matriz polimérica a las condiciones de espumación y que consiste en incrementar la resistencia y la capacidad de estirado del material en fundido. Entre las estrategias más empleadas destacan el entrecruzamiento, físico o químico, de las espumas de PE y de caucho natural o la introducción de ramificaciones de cadena larga en el caso de las espumas de PP^[12].

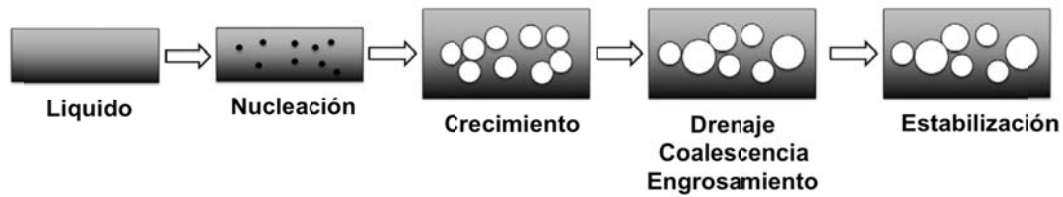


Figura 3.7. Principales etapas del proceso de espumado en materiales poliméricos.

En las siguientes secciones se comentan con más detalle cada uno de estos mecanismos físicos.

3.2.1 Nucleación

La nucleación se considera como la etapa inicial del proceso de espumación y consiste en la generación espontánea de una nueva fase, en este caso gaseosa, en forma de celdas. Por lo general, se considera como uno de los mecanismos clave para optimizar la producción de espumas ya que una nucleación eficiente puede resultar en la formación de espumas con propiedades óptimas. El mecanismo de nucleación empieza con la formación de pequeñas celdas llamadas núcleos y con la difusión de la fase gaseosa desde el polímero en estado fundido hasta la celda. La segregación de la fase gaseosa se produce ya sea por descomposición inducida por temperatura de un agente espumante químico o por un brusco cambio de presión que reduce la solubilidad del gas en el polímero en el caso de un agente espumante físico. La nueva disposición del gas en las celdas tiende a reducir la energía libre del sistema.

En general la nucleación puede ser de dos tipos: homogénea o heterogénea^[13]. La nucleación homogénea se produce por fluctuaciones al azar de la mezcla polímero/gas sin la presencia de impurezas. En este caso, la barrera energética que la fase gaseosa tiene que vencer para que se produzca el fenómeno de nucleación homogénea es dada por la ecuación 3.6 que define la energía libre de Gibbs (ΔG) del sistema. Esta energía libre es función de varias variables como la diferencia de presión entre el gas en la celda y el gas que se encuentra disuelto en el polímero (Δp) y propiedades del material como la tensión superficial, σ .

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta p^2} \quad (3.6)$$

La teoría de la nucleación homogénea desarrollada por Colton y Suh proporciona una expresión para la velocidad de nucleación (N_{hom}) que es función de la energía libre de Gibbs del sistema (ecuación 3.7)^[14]:

$$N_{hom} = C f_{hom} \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_{hom}}{k_B T} \right] \quad (3.7)$$

donde C es la concentración de nucleante, f_{hom} es la frecuencia que tiene en cuenta los efectos de la cinética de transporte y el factor de no equilibrio de Zeldóvich (frecuencia de colisión de las moléculas de gas). k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

Como se puede deducir de las expresiones 3.6 y 3.7, uno de los parámetros clave en el fenómeno de nucleación homogénea es la caída de presión (Δp). Incrementando la caída de presión del sistema se reduce la barrera energética que tiene que vencer el gas para salir del polímero y formar núcleos aislados (ΔG^*) y se incrementa al mismo tiempo la velocidad de nucleación (N_{hom}). Además del valor absoluto de caída de presión otro parámetro clave es la velocidad a la que se produce esa caída de presión ($\Delta p/\Delta t$). Para lograr espumas con tamaños de celda en el orden de los pocos micrómetros es necesario un elevado número de celdas ($> 10^9$ celdas/cm³) que se puede conseguir mediante la combinación de los dos parámetros mencionados anteriormente: elevada caída de presión y elevada velocidad a la que se produce dicha caída.

La teoría clásica de nucleación establece que una celda con un radio mayor que el radio crítico (R_{cr}) tiende a crecer de forma espontánea, mientras que una celda con radio más pequeño que el radio crítico colapsa y el gas de su interior se distribuye de nuevo en la matriz polimérica fundida. El radio crítico tanto en la nucleación homogénea como en la heterogénea se determina a partir de la ecuación 3.8. Este factor depende de la tensión superficial (σ) y de la diferencia de presión (Δp).

$$R_{cr} = \frac{2\sigma}{\Delta p} \quad (3.8)$$

La situación más frecuente es que predomine lo que se denomina como nucleación heterogénea ya que los polímeros generalmente contienen impurezas sólidas y en algunos casos son reforzados mediante la adición de partículas más resistentes que el polímero. El fenómeno de nucleación heterogénea asume que la interfase líquido/sólido de estas partículas actúa como un sitio preferente de nucleación ya que la barrera energética para la formación de una celda es menor en estas zonas. La barrera de energía libre para la formación de celdas en un sistema heterogéneo se representa por la ecuación 3.9. Existe un factor de reducción de energía $f(\theta)$ que depende de la geometría de los sitios de nucleación en las partículas sólidas y de la energía superficial, el cual incrementa la probabilidad de que se generen celdas en la interfase polímero-partícula debido a una menor tensión superficial^[15], que se define en la ecuación 3.10.

$$\Delta G_{heterogeneo}^* = f(\theta) \Delta G_{hom}^* \quad (3.9)$$

$$f(\theta) = \frac{2 - \cos\theta + \cos^3\theta}{4} \quad (3.10)$$

La velocidad de nucleación heterogénea (ecuación 3.11), se comporta de manera similar a la

velocidad de nucleación homogénea excepto por el hecho de que se introducen los términos f_{het} y ΔG_{het}

$$N_{het} = C f_{het} \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_{het}}{k_B T} \right] \quad (3.11)$$

Una representación de los tipos de nucleación descritos se muestra en la Figura 3.8.

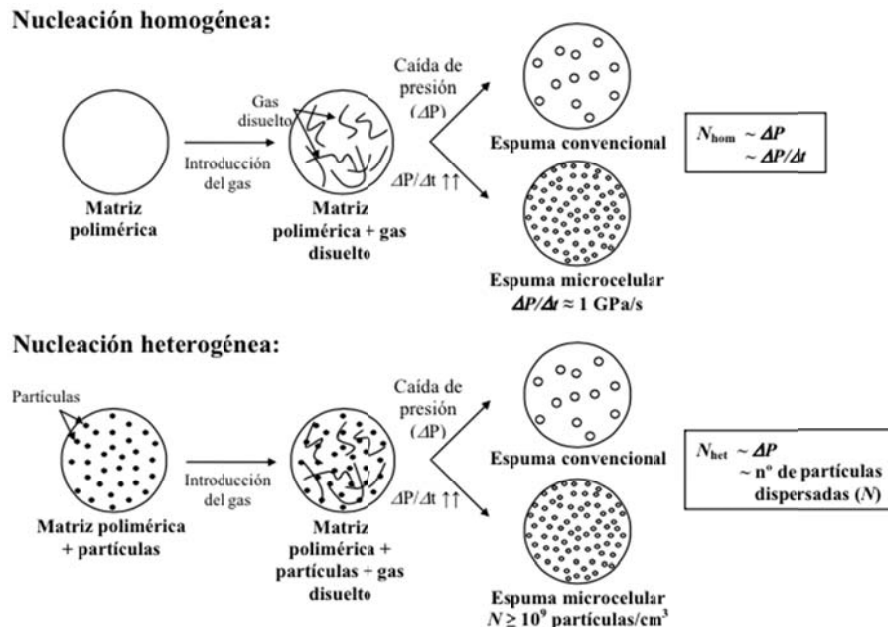


Figura 3.8. Esquema simplificado de la etapa de nucleación en el proceso de espumación de una poliolefina por disolución de gas ^[12].

3.2.2 Crecimiento celular

Una vez nucleadas y formadas las celdas, estas pueden crecer por la presión que ejercen en su interior las moléculas de gas que difunden desde el polímero en estado total o parcialmente fundido/reblandecido. El gas difunde debido al gradiente de presión existente entre las regiones de alta presión (matriz) y las regiones de baja presión (celdas). La presión crítica para que ocurra el crecimiento de la celda depende de la cantidad del agente espumante utilizado, de la temperatura y de las propiedades reológicas de la matriz polimérica en el estado fundido. Se asume que el gas dentro de la celda presenta el comportamiento de un gas ideal y su presión (para que prosiga el crecimiento) es siempre mayor que la presión del material en estado fundido circundante. Por lo tanto, las celdas generadas expanden o crecen en volumen debido a la diferencia de presión. El crecimiento celular continúa hasta que se produce la estabilización de la estructura celular por enfriamiento y/o por polimerización. El crecimiento celular se describe en literatura mediante modelos que predicen el crecimiento de las celdas en un fluido newtoniano a una viscosidad constante, como los desarrollados por *Patel* y que se muestran en las ecuaciones 3.12 y 3.13.

$$\dot{R} = R \left(\frac{P_g - P_a - \frac{2\sigma}{R}}{4\eta_0} \right) \quad (3.12)$$

$$\frac{dP_g}{dt} = \alpha \left(\frac{(P_{g0} - P_g)^2}{P_g R^3 - P_{g0} R_0^3} \right) - 3P_g \frac{\dot{R}}{R} \quad (3.13)$$

Como se puede observar, la velocidad a la que las celdas crecen es función de la viscosidad del polímero (η_0), la difusividad del gas (D), la presión dentro de la celda (P_g), y la presión externa (P_a) en virtud de la cual es posible que el crecimiento ocurra.

La Figura 3.9 representa de forma esquematizada el crecimiento de celdas en el polímero fundido. Una vez formada la celda, el crecimiento ocurre por difusión del gas (inicialmente en solución en la fase líquida) desde el polímero fundido hacia al interior de las celdas. Las celdas crecen hasta que la presión alcance un punto de equilibrio con la tensión superficial de las paredes de la celda.

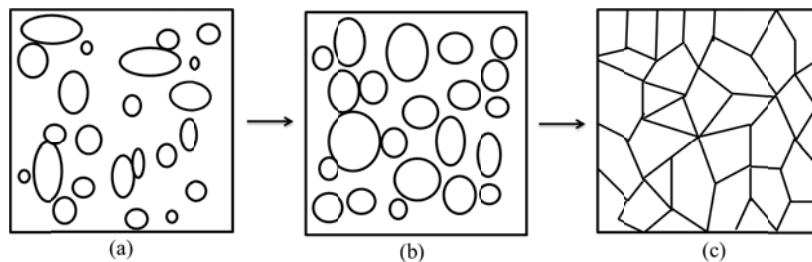


Figura 3.9. Representación del crecimiento de las celdas en un polímero fundido.

3.2.3 Mecanismos de degeneración de la estructura celular

Después de la nucleación, las burbujas de gas crecen a altas tasas de expansión y se convierten en poliedros aislados de los demás por películas poliméricas delgadas o membranas como se observa en la Figura 3.9. En este punto, la estructura celular tiende a evolucionar hacia estructuras que minimicen el área superficial activándose de este modo los mecanismos de degeneración de la estructura ^[1,16], que conducen a la formación de celdas de mayor tamaño. Uno de los mecanismos de degeneración más importantes es el *engrosamiento*. Si durante el crecimiento de la espuma, existen celdas de diferentes tamaños vecinas unas de otras (Figura 3.10), el gas difunde desde las celdas más pequeñas a las más grandes debido al gradiente de presión de gas que se produce entre ellas. El proceso de difusión se produce a través de las membranas delgadas de polímero que constituyen las paredes de celda. Este mecanismo, en general, conduce a estructuras caracterizadas por celdas grandes rodeadas por un conjunto de celdas pequeñas. El coeficiente de difusión del gas y la permeabilidad del polímero en estado fundido son los principales parámetros que impulsan este mecanismo junto con el gradiente de presión (Δp) que se establece entre las celdas de distinto tamaño y que se puede definir de acuerdo con la ecuación 3.14 donde σ indica la tensión superficial y R_1 y R_2 los radios de las celdas de diferente tamaño entre las que se produce el intercambio gaseoso. Este mecanismo se representa de manera esquemática en la Figura 3.10.

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.14)$$

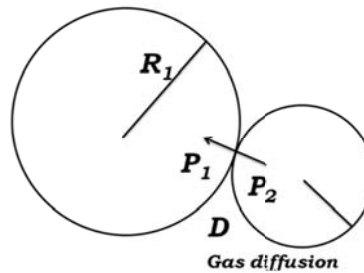


Figura 3.10. Esquema del mecanismo de engrosamiento: la celda de radio R2 reduce su tamaño mientras que la de radio R1 lo incrementa debido a la difusión del gas que se produce desde la celda pequeña a la más grande.

Un segundo mecanismo de degeneración de la estructura celular es el *drenaje*, el cual es controlado por la acción de *fuerzas capilares* que hacen que el material líquido o en estado fundido fluya desde las paredes celulares hacia las aristas y vértices. Además, el drenaje es controlado por las *fuerzas gravitatorias* que pueden conducir a gradientes de densidad macroscópicas dentro de la espuma ya que el sólido se concentraría principalmente en la parte inferior de la espuma. El polímero en estado fundido drena impulsado por la gravedad a través de la red de paredes y aristas de las celdas que actúa como una especie de sistema de tuberías. Esto ocurre principalmente en sistemas de muy baja viscosidad (espumas acuosas, espumas metálicas o espumas poliméricas con muy baja viscosidad) y produce una reducción del espesor de las paredes celulares que provoca que los mecanismos de engrosamiento (explicado anteriormente) y coalescencia (que se explica a continuación) puedan ocurrir con más intensidad.

Un tercer tipo de mecanismo de degeneración es la *coalescencia*, en el cual las propiedades de las membranas delgadas que constituyen las paredes de las celdas juegan un papel fundamental. Estas propiedades son la *tensión superficial* en el caso de espumas líquidas y la *viscosidad* en el caso de espumas poliméricas. Estas propiedades determinan la resistencia en fundido del material que constituye las paredes y aristas de las celdas. Cuando la resistencia en fundido es baja y las celdas crecen mucho en volumen la pared que comparten dos celdas se puede romper ocasionando la unión de las mismas. A este fenómeno por el cual se unen dos celdas se denomina coalescencia ^[17-20]. En algunos casos es un fenómeno estadístico que se produce de forma espontánea en diversos puntos del volumen de la espuma y normalmente los efectos de ruptura subsiguientes tienen lugar en forma de cascada. Además, este mecanismo se ralentiza con el tiempo ya que el sistema tiende a estabilizarse.

Una vez desencadenados los mecanismos de degeneración e independientemente del mecanismo predominante, la evolución temporal de la espuma conduce a obtener celdas de mayor tamaño y si el material se mantiene a elevada temperatura durante mucho tiempo, incluso tenderá a colapsar, es decir, a reducir su volumen.

Una forma común de evitar o al menos retrasar los fenómenos de degeneración celular en las

últimas etapas del proceso de expansión es aumentar la viscosidad del polímero mediante su reticulación ^[17,21]. Este método, que se explicará con más detalle en la sección 3.3 es habitualmente empleado para la fabricación de espumas de caucho y poliolefina. Sin embargo, para algunos polímeros como el polipropileno es muy difícil de emplear porque durante el proceso de reticulación, la reacción de descomposición de radicales tiene más peso que la de formación de enlaces entre cadenas, lo cual conduce a la degradación del polímero ^[17]. El desarrollo de polipropilenos ramificados con alta resistencia en fundido permitió desarrollar espumas basadas en esta poliolefina con altos grados de expansión y con estructuras celulares más estables. La clave reside en el hecho de que los polipropilenos ramificados presentan endurecimiento por deformación que se traduce en un aumento repentino de su viscosidad a altas deformaciones. Este fenómeno se ha estudiado habitualmente en literatura encontrando correlaciones entre el aumento repentino de la viscosidad con la capacidad de los polipropilenos ramificados para alcanzar altas relaciones de expansión. Sin embargo, no existen muchos trabajos que estudien su influencia en los mecanismos de degeneración de la estructura celular en procesos de espumado libre ^[22,23].

3.2.4 Estabilización

Además de las etapas de nucleación y de crecimiento celular, cabe destacar la tercera etapa básica en la producción de una espuma: la estabilización. Esta etapa es igualmente crítica ya que por mucho que se pueda expandir un determinado material en estado fundido, si no se logra estabilizar su estructura celular de forma eficaz, es decir “congelar” y “atrapar” en su interior las celdas de gas generadas durante la expansión, no se podrán llegar a alcanzar los grados de expansión inicialmente ideados en función de la cantidad de espumante introducido.

La estabilización de una espuma depende directamente de la viscosidad del polímero y por tanto, es favorecida por incrementos de la resistencia en fundido del material. En este sentido la estabilización de una estructura celular polimérica puede ser regulada por dos métodos: estabilización química y física (Figura 3.11). La estabilización física se realiza mediante enfriamiento rápido o progresivo del polímero a una temperatura por debajo de su temperatura de cristalización (si es semicristalino) o de transición vítrea (si es amorfo), posibilitando la formación de una piel externa que limite la pérdida/escape de gas por la superficie y al mismo tiempo su colapso por gravedad. Además, este método de estabilización por enfriamiento es comúnmente empleado para garantizar un buen acabado superficial de la pieza. La estabilización química es generada mediante la reticulación del polímero a través de dos posibles vías: una es la radiación del polímero mediante bombardeo con electrones de alta energía ^[24] y la otra es mediante reacciones químicas que dan lugar a los enlaces entre cadenas característicos de un polímero reticulado. La estabilización mediante métodos químicos suele ser acompañada de un enfriamiento final del material espumado que finalmente congela la estructura final. La reticulación de un polímero amplía de forma significativa la ventana del proceso de espumado y el tiempo que el material puede permanecer en estado fundido sin sufrir un elevado deterioro.

En la Figura 3.11 se muestran los principales mecanismos de estabilización celular.

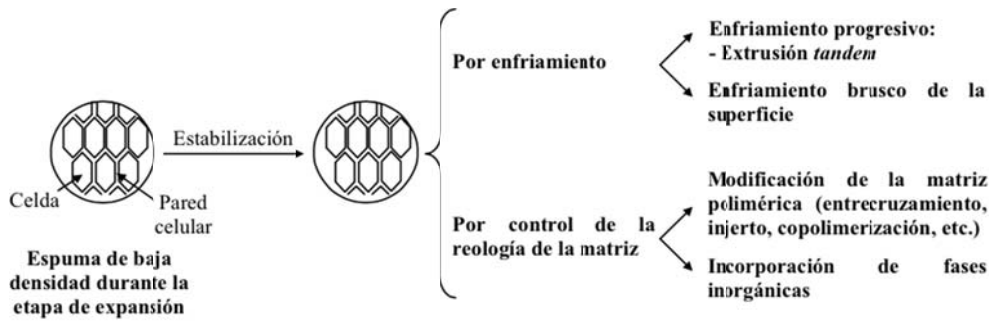


Figura 3.11. Esquema simplificado con las principales estrategias de estabilización de la estructura celular de una espuma poliolefinica ^[12].

3.3 Reticulación química y física de polímeros y su influencia en el proceso de espumado

Se puede decir que un material está reticulado cuando se introduce una mayor cantidad de puntos de unión (*crosslink*) entre las cadenas poliméricas, como se puede ver en la Figura 3.12 que muestra de forma esquemática el proceso de reticulación (o vulcanización) en caucho.

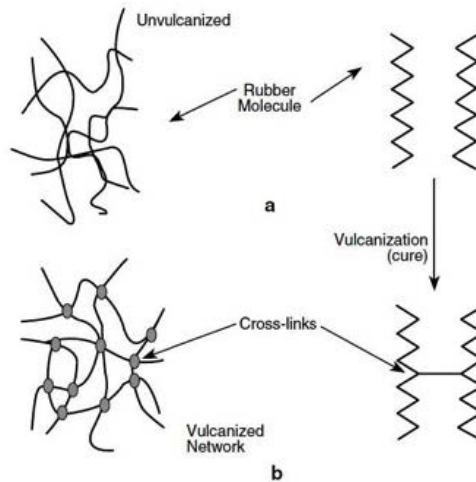


Figura 3.12. (a) Cadenas poliméricas del caucho natural enmarañadas sin reticular. (b) Cadenas poliméricas del caucho tras la reticulación.

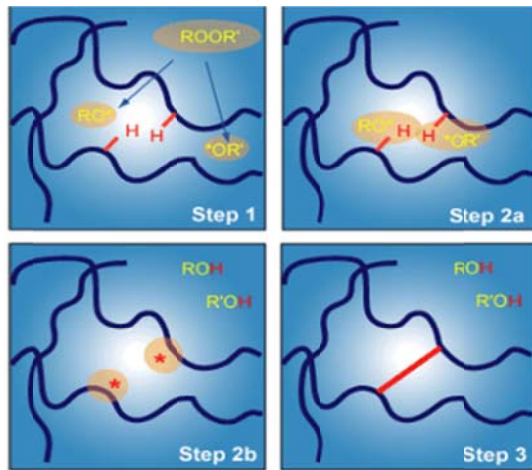
El proceso de reticulación puede ser de tipo físico o químico. Dentro de los procesos de reticulación química, los más conocidos son la reticulación por peróxidos y la reticulación mediante azufre (en este caso se emplea el nombre de vulcanización). En relación a los métodos físicos de reticulación, uno de los más conocidos y aplicados es la radiación con electrones de alta energía (por ejemplo).

3.3.1 Reticulación química

Dentro del amplio abanico existente de procesos de reticulación química, en esta sección se van a describir concretamente los procesos basados en peróxidos orgánicos y los procesos basados en azufre. En cuanto al primero, los peróxidos orgánicos son compuestos químicos que descomponen térmicamente generando radicales libres con una energía capaz de crear a su vez radicales poliméricos, los cuales al reaccionar entre sí producen enlaces químicos covalentes muy estables del tipo C-C y que habitualmente se denominan como enlaces cruzados. Los dos

grupos de peróxidos orgánicos más empleados en la reticulación de polímeros son: los peroxiacetals y los dialquilperóxidos. El peróxido de dicumilo es el más conocido y el más eficaz de entre todos los peróxidos orgánicos^[17].

La reacción de reticulación mediante peróxidos se muestra de forma esquemática en la Figura 3.13. Los peróxidos se descomponen térmicamente para producir dos oxi radicales (RO·), que a su vez extraen átomos de hidrógeno de la cadena polimérica para activarla (ROH). Estas cadenas poliméricas activas son por tanto capaces de establecer los anteriormente citados enlaces C-C o reticulaciones.



Ecuaciones que describen el proceso:

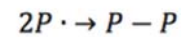
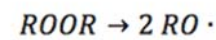


Figura 3.13. Etapas de la reticulación por peróxido y reacciones típicas del proceso.

La reticulación mediante enlaces carbono-carbono, como es el caso de la reticulación por peróxidos, genera materiales poliméricos altamente estables frente al calor. Por ejemplo, presentan muy buenas propiedades frente al envejecimiento térmico y una menor deformación permanente tras ser comprimido a temperaturas elevadas. Sin embargo, son poco resistentes cuando son sometidos a esfuerzos de fatiga a bajas temperaturas^[25]. Además, algunas de las propiedades mecánicas de los polímeros reticulados con peróxido son inferiores a las alcanzadas por la reticulación con azufre, como la resistencia a tracción y propiedades dinámicas, lo que supone una clara limitación en el uso de este sistema de reticulación. Sin embargo, se emplea para una gran diversidad de materiales poliméricos. Desde polímeros basados en cauchos^[26-32] a poliolefinas basadas en polietileno, que incluye polietileno de alta densidad (HDPE)^[33,34], polietileno de baja densidad (LDPE)^[35,36], polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)^[37,38], etc.

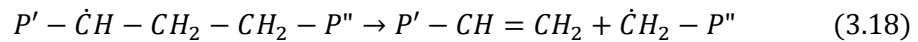
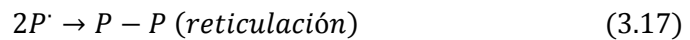
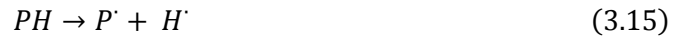
Por otro lado, el proceso de vulcanización es el método de reticulación química más empleado en el caucho natural y en compuestos elastoméricos. Este proceso se lleva a cabo a través de una reacción química irreversible realizada a altas temperaturas y en general, se utilizan compuestos aceleradores ya que si no se consumiría mucho tiempo.

Para poder producir cauchos con altas capacidades de estiramiento sin que se produzca la ruptura de los enlaces de la cadena primaria, es necesario que los enlaces cruzados generados se encuentren a una elevada distancia. Este tipo de estructura se consigue cuando aproximadamente 1 a 5 partes (en peso) de azufre se añaden a 100 partes de caucho. Esto corresponde aproximadamente a un entrecruzamiento por cada 10/20 unidades de repetición. Mayores contenidos de azufre generan endurecimiento del caucho restringiéndose de esta manera su capacidad de estiramiento ^[39].

Aunque la vulcanización es un proceso de reticulación muy conocido en procesos industriales ya afianzados como es el caso de la producción de neumáticos, existen muchos trabajos científicos que buscan su optimización. *Bezerra, A, et al* realizaron un estudio sobre la utilización de activadores, como aceites de linaza y de cacahuete ^[40] en el proceso de vulcanización del caucho natural. En el trabajo desarrollado por *Maciejewska, M* se emplearon micro y nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) y agentes dispersantes. En este caso se buscaba tanto una reducción de la cantidad de ZnO a emplear a través del aumento del área superficial de las partículas como una dispersión óptima de las mismas ^[41]. Se han realizado estudios de DSC junto con ensayos mecánicos y ópticos para optimizar los sistemas de vulcanización del látex, tanto en el caso convencional (relación azufre/acelerador > 1) como en el eficiente (relación azufre/acelerador < 1) ^[42]. También se han estudiado otros aditivos para mejorar de alguna manera la eficiencia del proceso de vulcanización ^[43,44]. Además, se han desarrollado estudios de los sistemas de vulcanización y de aceleración empleados con el objetivo de mejorar la estabilidad térmica de los materiales tras su reticulación. En este sentido se han empleado varios sistemas de aceleración: *N-tert-butyl-2-benzothiazyl-sulphonamide* (TBBS), *N-cyclohexyl-benzothiazyl-sulphenamide* (CBS), *tetramethylthiuram disulphide* (TMTD) y *2-mercapto-benzothiazol* (MBT)), y varios sistemas de vulcanización: eficiente (relación azufre/acelerador < 1), semi-eficiente (relación azufre/acelerador = 1), peróxido y una mezcla de peróxido y azufre ^[45].

3.3.2 Reticulación física

La reticulación física puede ser una alternativa a la reticulación química por peróxidos o azufre en aplicaciones en las que no se pueda o no se desee la generación de subproductos del agente reticulante o productos secundarios de la reacción de reticulación. El método más común es el uso de un acelerador de haz de electrones (rayos β). Sin embargo, otras formas de radiación de alta energía como los rayos gamma, X, y neutrones también son utilizadas. La radiación ionizante genera radicales en el polímero a través de la separación del hidrógeno en los enlaces débiles carbono-hidrógeno, preferencialmente enlaces de hidrógenos terciarios. Los radicales resultantes se combinan y entrecruzan, o se rompen y degradan. Con el objetivo de lograr la reticulación del polímero, la tasa de combinación debe exceder la tasa de ruptura de la cadena, como suele suceder en el caso de la resina de polietileno. Sin embargo, la resina de polipropileno es propensa a la descomposición de radicales (escisión β) lo que hace difícil reticular de forma eficaz este polímero ^[17]. Las reacciones de reticulación que se producen cuando se usan electrones son:



El proceso de irradiación por electrones depende de dos parámetros fundamentales: la **dosis** recibida por el material y la **penetración** del haz de electrones. El efecto de la dosis irradiada en el nivel de reticulación del polímero se puede ver en las figuras incluidas en el capítulo 4 (sección 4.4). Por otro lado, la capacidad de penetración del haz de electrones es un parámetro proporcional al voltaje utilizado para acelerar los electrones y es inversamente proporcional a la densidad del material irradiado.

La reticulación por radiación presenta algunas ventajas frente a la reticulación convencional (química), tales como:

- Debido a que la reticulación por irradiación se realiza a temperatura ambiente se produce una menor degradación del polímero por reacciones de degeneración oxidativa como sí que se puede observar en los procesos de reticulación por vulcanización (temperaturas cercanas a los 150°C).
- Se produce una reticulación directa por enlaces covalentes C-C que son enlaces más fuertes que los establecidos por los puentes de azufre en los materiales vulcanizados.
- Los niveles de reticulación obtenidos son mayores y los ciclos de curado muy cortos.
- Se puede controlar el grado de reticulación a través de la dosis de irradiación empleada.

3.3.3 Determinación del grado de reticulación

La determinación del grado de reticulación es una medida importante cuando se trata de determinar el nivel de eficiencia del proceso. En el caso de materiales basados en caucho natural, que es uno de los materiales empleados en este trabajo y el cual ha sido reticulado tanto por métodos químicos como físicos, este parámetro puede ser determinado en términos de *densidad de enlaces cruzados* o *contenido de gel*.

La determinación del contenido de gel se realiza mediante la utilización de disolventes orgánicos cuya elección depende del polímero analizado (en el caso del caucho natural se suele emplear tolueno). El proceso se lleva a cabo a alta temperatura (temperatura de ebullición del disolvente) y con reflujo del disolvente durante el tiempo necesario para que toda la parte no reticulada de la muestra sea disuelta. La muestra analizada puede colocarse directamente en el matraz donde el disolvente orgánico está siendo sometido al proceso de ebullición o en una cámara intermedia donde es sumergido en el líquido de reflujo (extractor soxhlet) como es

descrito en la norma ASTM D2765-01. Al final de este proceso se extrae la masa no disuelta, es decir, la fracción de material reticulado. A partir de la masa inicial introducida y de la masa final no disuelta se puede determinar el contenido de gel de la muestra como una fracción en peso o *contenido de gel*.

Por otro lado, la medida de la densidad de enlaces cruzados está basada en la determinación de la masa hinchada de polímero tras estar completamente sumergido en el disolvente (tolueno) a temperatura ambiente durante un determinado tiempo (24 horas). Pasadas 24 horas el material es secado y pesado. Una vez determinada la masa final del material hinchado y conociendo la masa inicial introducida, se puede calcular la densidad de enlaces cruzados a través de la ecuación de Flory–Rehner (ecuación 6.14) y que se describirá con más detalle en la sección 6.7 del capítulo 6.

3.3.4 Efecto de la reticulación en el proceso de espumado

Los cambios químicos generados en el polímero a través del proceso de reticulación hacen que algunas propiedades del mismo mejoren como ya hemos visto en los apartados 3.3.1 y 3.3.2. Por un lado, el polímero es más estable a cambios de temperatura y por otro lado, las propiedades mecánicas mejoran. Las modificaciones introducidas en el polímero son igualmente importantes cuando estos materiales son sometidos a procesos de espumado ya que la reticulación permite aumentar la viscosidad del polímero y la resistencia en fundido, generando una mayor capacidad de expansión del mismo cuando es sometido a las elevadas presiones de los gases generados por el agente espumante. Esta mejora en las propiedades reológicas también se puede traducir en estructuras celulares mejoradas, con menores tamaños de celda y distribuciones más estrechas ^[17].

Cuando el proceso de expansión de una espuma se produce por calentamiento y posterior reblandecimiento o fusión de la matriz polimérica, las celdas formadas pueden ser estabilizadas a través de la reticulación del polímero. Este mecanismo de estabilización es particularmente empleado en procesos en los cuales se emplea un agente espumante químico que descompone a altas temperaturas. Las altas temperaturas requeridas hacen que la viscosidad del polímero sea muy baja y por lo tanto también, su resistencia en fundido. La reticulación del polímero estabiliza las celdas mediante un aumento considerable de la viscosidad extensional del mismo, previniendo de este modo fenómenos de degeneración de la estructura como el drenaje del polímero en las paredes celulares y la coalescencia. En la Figura 3.16 se presenta un ejemplo del proceso de estabilización mediante una gráfica en la que se representa la viscosidad de un polímero sin reticular y otro reticulado *versus* temperatura.

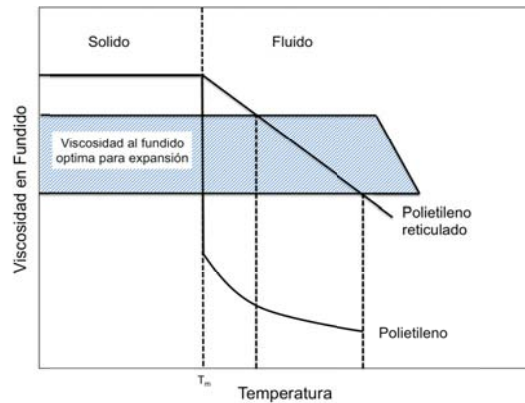


Figura 3.16. Efecto de la reticulación en la ventana de espumación de resinas de poliolefinas.

La reticulación extiende el *plateau* elástico del polímero fundido o su ventana de espumado, ampliándose de esta manera el rango de temperaturas en el cual se pueden producir espumas estables. Como se ha dicho anteriormente, este hecho resulta de vital importancia en procesos de espumado químico, en los cuales la expansión de la espuma se realiza mediante calentamiento a altas temperaturas.

La producción de espumas de polietileno reticuladas de baja densidad se caracteriza por estar dividida en tres etapas distintas: formación de la lámina, reticulación y espumación. Hay diversas formas de ejecutar y combinar estas etapas, generando de esta manera un número elevado de posibles procesos industriales. En ningún caso el proceso de producción total es continuo, aunque cada uno de los pasos individuales puede ser ejecutado en continuo. Por ejemplo, la producción de la lámina de polímero antes de ser reticulada y expandida se suele realizar mediante termoconformado por extrusión, que es un proceso en continuo. El intervalo entre cada una de las etapas facilita el control del proceso y la calidad del producto final, así como la capacidad de encontrar un equilibrio entre los diferentes pasos de producción.

La elección del proceso de fabricación depende del tipo de matriz polimérica utilizada y de la calidad y forma final exigida al producto espumado. De la misma manera, una adecuada elección del agente espumante y del método de reticulación (químico o físico) es fundamental. En el caso de que sea seleccionado un proceso de reticulación químico, la ventana de temperatura de procesado de cada etapa depende del punto de fusión del polímero, T_m , de la temperatura de descomposición del agente reticulante, T_x , y de la temperatura de descomposición del agente espumante, T_d ^[46]. La mezcla de los materiales para generar un material precursor se realiza a una temperatura por encima de T_m , pero por debajo de T_x y T_d . La reticulación puede ser completada antes o puede avanzar gradualmente durante el proceso de calentamiento hasta alcanzar T_d . La temperatura de espumación, T_f , puede exceder T_d ; sin embargo se debe mantener lo más baja posible a fin de minimizar la degradación termo-oxidativa del polímero.

La reticulación no solo estabiliza las celdas durante el proceso de expansión sino que también mejora la resistencia del material celular al colapso térmico, aspecto que es necesario para algunas aplicaciones. Por ejemplo, las láminas de espumas reticuladas pueden ser termoconformadas a altas temperaturas manteniendo su baja densidad.

Tanto las espumas de poliolefinas como las espumas de caucho natural, pueden ser reticuladas por métodos químicos o físicos, como los que se han descrito en las secciones 3.3.1 y 3.3.2. Sin embargo, se debe optimizar el proceso de reticulación en ambos polímeros para que se produzcan mejoras efectivas en el proceso de espumado.

La optimización del proceso de reticulación es un aspecto crítico para que se produzca una expansión óptima. Para una cantidad dada de agente espumante un polímero óptimamente reticulado es capaz de expandir sin romperse aumentando su volumen de forma considerable. Además, la espuma tendrá buenas propiedades físicas y celdas uniformes. El grado, la distribución, y la velocidad de reticulación afecta tanto a la expansión como las propiedades de la espuma. A parte del método seleccionado, la reticulación puede ser influenciada por la estructura molecular del polímero, los factores ambientales y las condiciones de tiempo y temperatura.

El nivel óptimo de reticulación en procesos de espumado se suele determinar mediante ensayos de expansión en los que se busca encontrar el mayor grado de expansión posible junto con una adecuada estructura celular. Se suelen realizar mediante pruebas preliminares en laboratorio [17]. Como hemos visto en el apartado 3.3.3, el contenido de gel, o fracción de gel, que se define como la fracción no soluble de un material reticulado en un determinado disolvente, es una medida practica para determinar el grado de reticulación. El entrecruzamiento excesivo restringe la expansión del polímero, mientras que una reticulación insuficiente tiene como resultado la ruptura de las celdas y el colapso de la espuma.

El efecto de la reticulación en la expansión del polímero se ilustra en las Figuras 3.17 y 3.18 para sistemas de reticulación por peróxido y por irradiación, respectivamente. En la gráfica de la Figura 3.17 se representa el ratio de expansión frente al contenido de gel en un proceso de reticulación química por peróxidos. Como se puede observar un mayor grado de reticulación da lugar a un menor grado de expansión. En estos procesos, dado que el proceso de reticulación continúa durante la expansión del polímero, el contenido de gel final alcanzado suele llegar a valores comprendidos entre 60-70%.

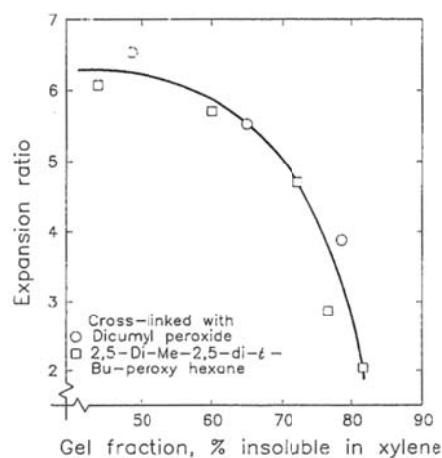


Figura 3.17. Grado de expansión de un polietileno reticulado por peróxido frente al contenido de gel (%)

Por otro lado, en la gráfica de la Figura 3.18 se representa el contenido de agente espumante frente a la dosis de irradiación utilizada para reticular el polímero. Las líneas sólidas representan a su vez distintos ratios de expansión alcanzados por el polímero que dependen claramente de los dos parámetros anteriores aunque en mayor cuantía del contenido de agente espumante utilizado. Cuanto mayor es el ratio de expansión que se desea alcanzar en la espuma mayores contenidos de agente hinchante y por tanto de gas son necesarios. Sin embargo, el rango de grados de reticulación en los que el polímero expande de forma óptima se estrecha. Por ejemplo, para alcanzar un nivel de expansión 10 el contenido de gel al inicio del proceso de expansión debe encontrarse entre un 20 y un 40%, aproximadamente, mientras que si el ratio de expansión es 30 este rango se estrecha a valores comprendidos entre 25 y 35% aproximadamente ^[46,47].

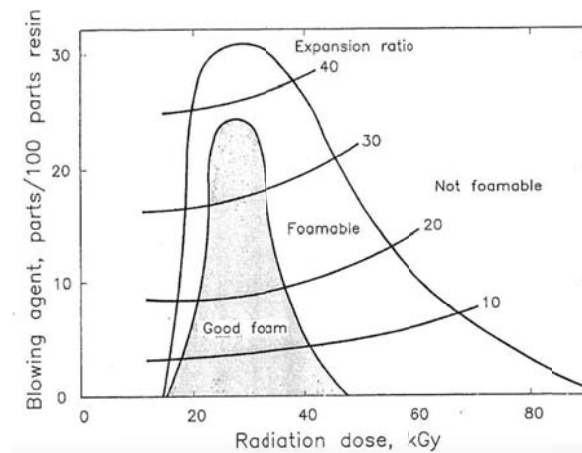


Figura 3.18. Concentración de agente espumante frente a la dosis de irradiación y en función del ratio de expansión.

Un parámetro importante en la reticulación por electrones es una adecuada selección de la unidad de irradiación, la cual depende del espesor de la espuma y de la tasa de producción. La unidad de irradiación se suele especificar por la tensión y la potencia del haz de electrones emitido. La tensión mide la profundidad de penetración del haz y las medidas de voltaje la cantidad de materiales procesables por unidad de tiempo. En general los productores de espumas suelen estar equipados con aceleradores de electrones con voltajes entre 0,5 - 4 MV y potencias de 10-50 kW ^[46]. La Figura 3.19 muestra la capacidad de penetración del haz para diferentes unidades de tensión.

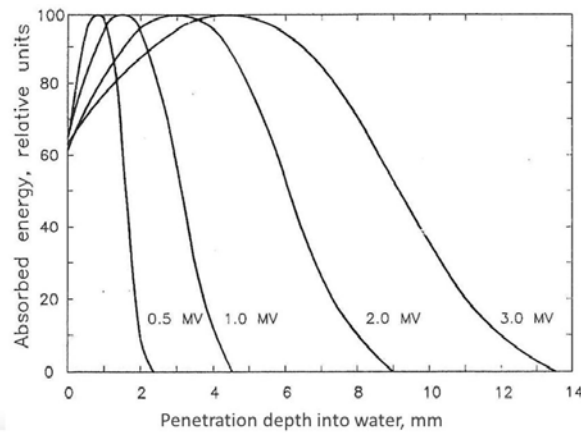


Figura 3.19. Capacidad de penetración del haz de electrones.

3.3.5 Control del proceso de expansión

Para poder realizar un control adecuado de un proceso de espumado es necesario relacionar entre sí los procesos de reticulación, descomposición del agente espumante y expansión del polímero ya que no se pueden interpretar de forma independiente. Un ejemplo de cómo se relacionan cada uno de estos subprocesos dentro de un proceso global de espumado se muestra en la Figura 3.20. En el primer caso (Figura 3.20.a) se muestra un proceso de espumado mediante reticulación química del polímero por peróxidos mientras que en el segundo caso (Figura 3.20.b) se muestra un proceso de espumado mediante reticulación física del polímero por irradiación.

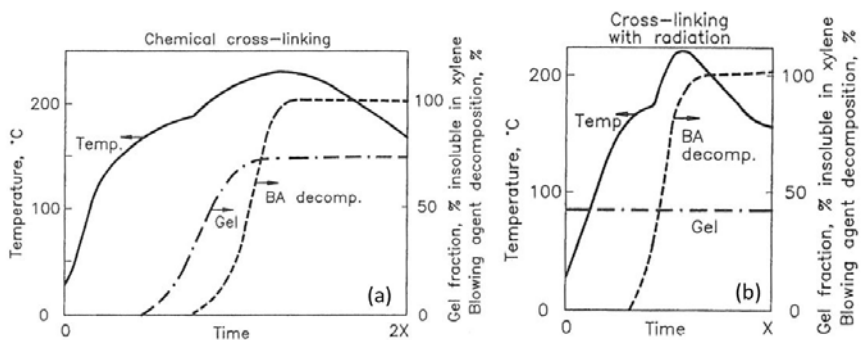


Figura 3.20. Historia térmica del proceso de espumado. (a) Reticulación química. (b) Reticulación física.

En ambas gráficas se observan tres líneas que evolucionan con respecto al tiempo. La línea sólida representa la evolución de la temperatura durante el proceso, la línea a trazos representa la descomposición del agente hinchante y la línea a trazos y puntos representa la evolución del contenido de gel y por tanto el nivel de reticulación del polímero a lo largo del proceso.

En el proceso de irradiación, la reticulación del polímero se completa antes del proceso de descomposición del agente espumante. Por esta razón la línea que representa el contenido de gel es constante a lo largo del proceso de espumado. Por lo tanto, el proceso de espumado puede producirse mucho más rápidamente que en un proceso de espumado donde el polímero

se retícula por peróxidos, ya que todo el calor generado se utiliza para el proceso de descomposición del agente hinchante. Cuando la reticulación del polímero se produce por una reacción química suele suceder que ambos procesos, reticulación y descomposición del agente espumante, tengan lugar al mismo tiempo como se observa en la gráfica de la Figura 3.20.a donde la curva de contenido de gel no ha alcanzado todavía el máximo cuando comienza a producirse la descomposición del agente hinchante.

En el caso de la reticulación química donde la reticulación y espumación tienen lugar simultáneamente, el control de cada uno de estos procesos es más difícil. Si la reticulación de la muestra avanza mucho más rápido que la descomposición del agente espumante el material encontrará dificultades para ser expandido. Por otro lado, si la reticulación es débil se generarán espumas con estructuras celulares pobres, como se muestra en la Figura 3.21. En esta figura se representa la plasticidad del caucho natural frente al tiempo y se observan las estructuras celulares probables en tres momentos distintos del proceso de vulcanización/espumación.

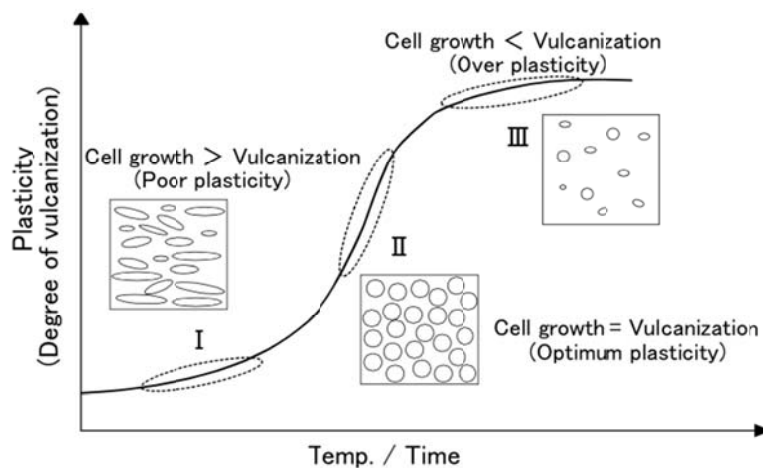


Figura 3.21. Proceso de espumado en espumas de caucho vulcanizadas y posibles estructuras celulares en función del grado de reticulación alcanzado ^[48].

El proceso que se describe en la Figura 3.21 se divide en tres regiones: la región I presenta un estado insuficiente de vulcanización, en el cual se produce una elevada formación de celdas en la espuma (elevadas tasas de nucleación). En este estado de baja reticulación la plasticidad del caucho es baja y por lo tanto es más probable que se produzca el colapso de la estructura cuando se alcanzan altas expansiones. En esta región es común, además, la formación de celdas abiertas. En la región III se produce un estado que no favorece el espumado debido a que el grado de vulcanización es demasiado elevado. En este caso la plasticidad del caucho es tan alta que dificulta la generación de celdas o nucleación y su posterior expansión. La región II representa el estado ideal para la formación de una espuma ya que ambos procesos: vulcanización y espumado evolucionan de manera simultánea y se mantienen en un estado de equilibrio durante todo el proceso ^[48].

Cuando se realiza un pre-reticulado antes de la etapa de espumación se puede producir espumas con mejores estructuras. Además, la selección del agente espumante es más fácil en

procesos de pre-reticulación como es el caso de la reticulación por irradiación, ya que el grado de reticulación no se controla mediante transferencia térmica ^[17].

Sin embargo, la selección de las materias primas y el control del proceso son más difíciles de llevar a cabo en procesos de reticulación química. En estos procesos es preferible que la reticulación avance más rápido que la descomposición del agente espumante. Dado que ambos procesos se activan mediante transferencia térmica, las velocidades de reacción tanto del agente reticulante como del agente espumante deben ser lo suficientemente diferentes como para evitar que se produzcan descomposiciones significativas del agente espumante antes de que se reticule de forma óptima el polímero.

3.3.6 Control de la densidad de la espuma

La densidad de la espuma, o grado de expansión alcanzado, se controla principalmente por la cantidad de agente espumante empleado. En la Figura 3.22 se puede ver una gráfica en la que se representa la densidad de una espuma producida mediante la descomposición de dos agentes espumante químicos distintos (OBSH y azidicarbonamida) frente al contenido de agente espumante. En ambos casos la matriz polimérica es un polietileno de baja densidad reticulado químicamente. La densidad de la espuma evoluciona de forma inversamente proporcional a la concentración de agente espumante.

La eficiencia de un agente espumante se ve afectada por parámetros de procesos tales como la densidad de la espuma final, su espesor, la temperatura de espumado y la atmósfera en la que se produce el proceso. Por ejemplo, la eficiencia del agente espumante es baja para productos delgados y de baja densidad, debido a que el gas escapa por difusión hacia el exterior. Los procesos de expansión en atmósferas no controladas y a altas temperaturas generan degradación en la superficie de la espuma y colapso. Procesos de espumado en atmósferas deficientes de oxígeno o mediante el uso de antioxidantes aumenta la eficiencia del agente espumante y mejora la calidad superficial ^[17]. Sin embargo, el factor que mayor influencia tiene sobre la eficiencia de un agente espumante es la capacidad que tiene el polímero en estado fundido de soportar las elevadas presiones a las que es sometido durante el proceso de expansión. Como ya se ha explicado esta capacidad se puede cuantificar mediante la viscosidad del polímero que es mayor cuando aumenta el grado de reticulación del mismo (sección 3.3.4). Por tanto, un control adecuado del proceso de reticulación servirá para controlar la eficiencia del agente espumante.

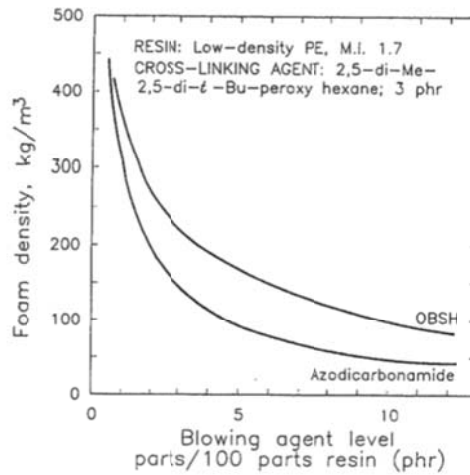


Figura 3.22. Densidad de la espuma vs contenido de agente espumante.

3.3.7 Control del tamaño de celda

El tamaño de celda de una espuma depende tanto del proceso de fabricación como del nivel de reticulación alcanzado en el polímero. En procesos de reticulación por irradiación, donde el grado de reticulación óptimo se alcanza antes del proceso de expansión, es posible obtener reducciones mayores del tamaño de celda que en procesos de reticulación química ya que el polímero presenta una viscosidad mayor en el momento en que comienzan a generarse las celdas. Este hecho permite alcanzar un estado altamente sobresaturado necesario para obtener altas tasas de nucleación. En los procesos de reticulación química dicho estado sobresaturado se consigue mediante la aplicación de altas presiones. En la Figura 3.23 se observa la enorme influencia que tiene la presión ejercida sobre el polímero en el tamaño de celda final de la espuma.

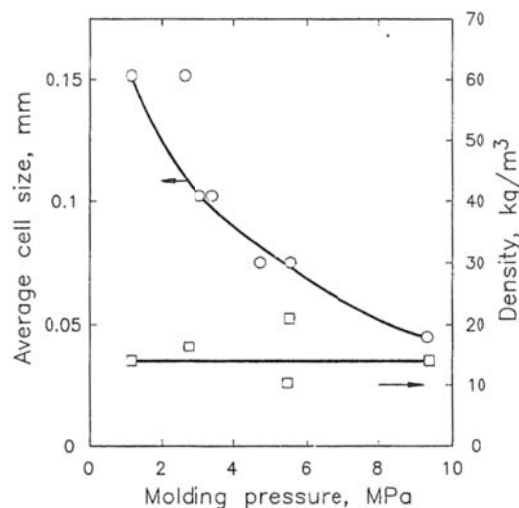


Figura 3.23. Efecto de la presión en el tamaño de celda y en la densidad de la espuma.

En los procesos de espumado bajo presión atmosférica dicho estado de sobresaturación se consigue únicamente mediante la formación de enlaces covalentes (reticulado). Esta es la razón

por la que los procesos de pre-reticulación por irradiación favorecen la nucleación celular y por tanto la obtención de menores tamaños de celda. En la Figura 3.24 se puede ver como el tamaño de celda disminuye a medida que el nivel de reticulación aumenta en un proceso de reticulación por irradiación.

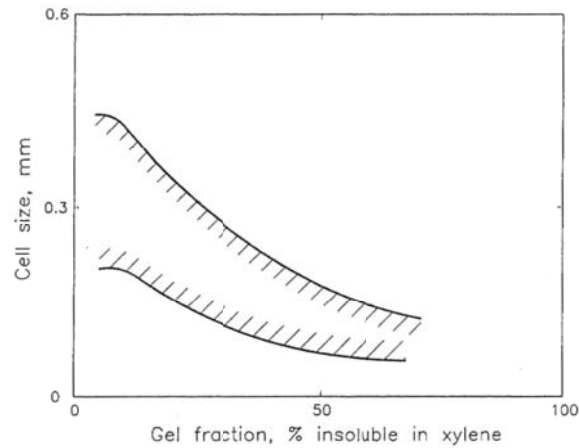


Figura 3.24. Efecto del contenido de gel en el tamaño de celda en una espuma de polietileno reticulada por irradiación.

3.3.8 Espumado mediante el proceso de reticulación por irradiación

Un ejemplo típico de proceso de reticulación por irradiación se muestra en la Figura 3.25. El proceso presenta cuatro etapas: mezcla del polímero con el agente espumante, extrusión de la mezcla con el fin de obtener una lámina sólida del espesor deseado, reticulación de la lámina por irradiación mediante haz de electrones de alta energía y expansión de la plancha en un horno. Las claves de este proceso son obtener mezclas uniformes de polímero y agente espumante, obtención de láminas no expandidas y de espesor uniforme, entrecruzamiento de la lámina con un grado de reticulación óptimo y la expansión final de la lámina en el horno.

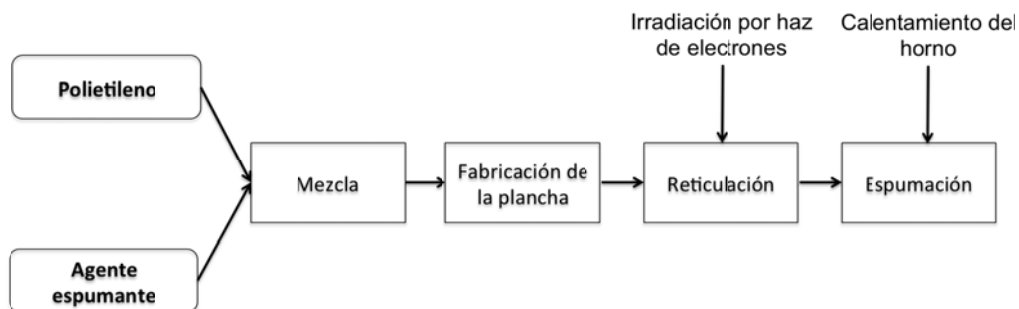


Figura 3.25. Diagrama esquemático del proceso de espumación de láminas de poliolefinas reticuladas por irradiación.

La etapa inicial en el proceso de reticulación por irradiación consiste en mezclar el agente espumante químico con el polímero de alta viscosidad bajo un control estricto de la temperatura. Para alcanzar una dispersión uniforme de las partículas del agente espumante en el polímero es necesario utilizar técnicas de mezclado especiales. El empleo de extrusoras

convencionales mono-husillo no es posible para realizar este tipo de mezclas. Es más común recurrir a dispositivo de mezcla intensiva, tales como mezcladores de cámara abierta o mezcladores tipo *Banbury*. El uso de *compounds* o *masterbatches* previamente preparados, donde el agente espumante se encuentra mezclado en una resina polimérica en altas concentraciones, facilita la dispersión del agente espumante.

Posteriormente se termoconforma una lámina de bajo espesor en una línea de extrusión. Los parámetros de proceso deben de ser controlados cuidadosamente con el fin de evitar atrapes de aire o descomposiciones prematuras del agente espumante que tendrían como resultado la generación de poros en la lámina. En la espuma final se traduciría en estructuras celulares con celdas grandes y distribuciones no homogéneas del tamaño de celda. Tanto el espesor de la lámina como su uniformidad son ajustadas mediante la separación de la apertura de la boquilla de la extrusora ^[17].

Finalmente, la lámina obtenida tras el proceso de extrusión se somete al proceso de reticulación por electrones y al proceso de expansión en horno. El proceso de reticulación por irradiación de electrones se comentó con más profundidad en la sección 3.3.2.

3.3.9 Espumado mediante el proceso de reticulación química

El diagrama esquemático del proceso de reticulación química se presenta en la Figura 3.26. Hasta la etapa de fabricación de la lámina por extrusión, el proceso es similar al proceso de reticulación por irradiación, con la única excepción de que un agente químico de reticulación tiene que ser incorporado junto con el agente espumante en la etapa de mezclado con el polímero. En este caso el control de los parámetros de producción durante el termoconformado de la lámina deber ser aún más exhaustivo que en el proceso anterior ya que se deben evitar descomposiciones previas del agente de reticulación. La principal diferencia entre ambos procesos radica en los hornos utilizados para la espumación. Tanto la selección de materias primas inicial como el diseño del horno son más difíciles en el proceso de reticulación química ya que la reticulación debe ser activada térmicamente sin descomponer previamente el agente espumante. Solo una vez que se ha alcanzado el grado de reticulación óptimo se activa la descomposición del agente espumante ^[17].

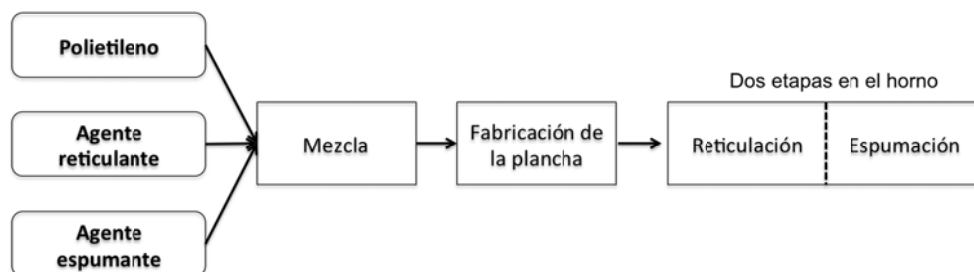


Figura 3.26. Diagrama esquemático de la reticulación química para espumas de poliolefina.

3.3.10 Comparativa entre los procesos de reticulación física y química

Ambos procesos han demostrado ser competitivos y los productos fabricados a partir de ellos cuentan con cuotas de mercado globales muy parecidas. Los dos procesos son comparados tanto en la Figura 3.27 como en la Tabla 3.1. En la Tabla 3.1 se hace una comparación en función del coste, de la facilidad de procesamiento, de la flexibilidad en la selección de materias primas y de la calidad del producto. En la Figura 3.27 se representa en una gráfica el coste del material reticulado final (Yen/kg) frente a la capacidad de producción (Toneladas/mes) para ambos procesos de reticulación. En esta gráfica se puede ver como se requiere un elevado desembolso de capital inicial para la reticulación por irradiación. Sin embargo, el coste final de producto reticulado por irradiación disminuye rápidamente con el aumento de los volúmenes de producción. Cuando se alcanzan volúmenes de producción en torno a las 100 toneladas métricas por mes el coste del producto reticulado por ambos procesos se iguala y en producciones mayores incluso es menor el coste del producto reticulado por irradiación. Este presenta más ventajas en cuanto a la velocidad de producción, calidad del producto final y flexibilidad en la selección de materias primas. Sin embargo, su principal ventaja es probablemente su capacidad de proporcionar láminas espumadas ligeras, de alta calidad, con celdas de tamaños muy pequeños y superficies lisas. Por otra parte, el proceso de reticulado químico ofrece un bajo riesgo de inversión inicial y la capacidad de producir productos de mayor espesor y con mayor capacidad de termconformado al final del proceso ^[17].

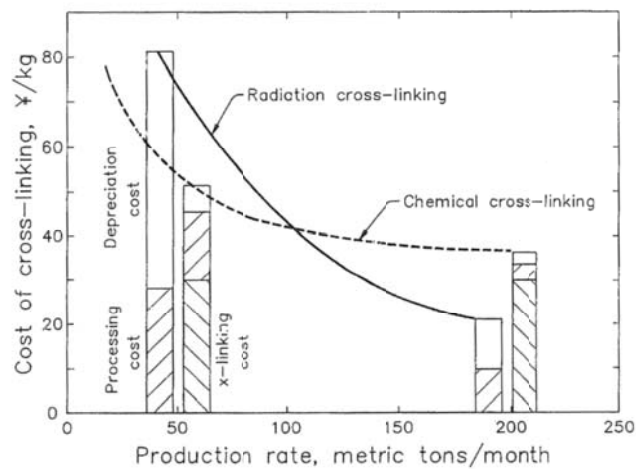


Figura 3.27. Evolución del coste (Yen/kg) en función de la capacidad de producción (Toneladas/mes) para los procesos de reticulación química y física (irradiación).

Tabla 3.1. Comparación entre reticulación química y física (irradiación).

Parámetro/acción	Reticulación química	Reticulación por irradiación
Coste	Relativamente constante	Disminuye con los volúmenes de producción
Proceso	Mayor dificultad de control	Fácil y rápido
Selección de materias primas	Dificultad para uso en polipropilenos	Posible para el uso en polipropileno
Selección del agente espumante	Más difícil	Más fácil
Espesor (mm)	5-10	3-6
Tamaño de celda típico (mm)	0,5-0,8	0,2-0,4
Contenido de gel (%)	60-70	30-40

3.4 Relación estructura-propiedades en los materiales celulares poliméricos y modelos de comportamiento mecánico

Una de las estrategias que habitualmente se emplea para mejorar las propiedades mecánicas de espumas poliméricas es inducir cambios en la estructura celular final. Hay varias formas de refinar una estructura celular polimérica. La disminución de tamaño de celda en espumas con la misma densidad podría ser una de ellas, pero trabajos anteriores demostraron que este parámetro tiene una influencia escasa en las propiedades mecánicas medidas a bajas deformaciones ^[49-51] cómo es posible ver en la Figura 3.28 o en la Figura 3.3. Por el contrario, el hecho de obtener espumas con distribuciones de tamaño de celda más estrechas sí que produce mejoras claras de las propiedades mecánicas porque esto implica una distribución mucho más homogénea del polímero a lo largo de las paredes y aristas de la espuma ^[17]. Por último, es indudable que el rendimiento de las espumas de celda cerrada flexible es mayor que el de las espumas de celda abierta porque no sólo las paredes, sino también el gas dentro de las celdas están contribuyendo a la respuesta mecánica general de la espuma ^[1].

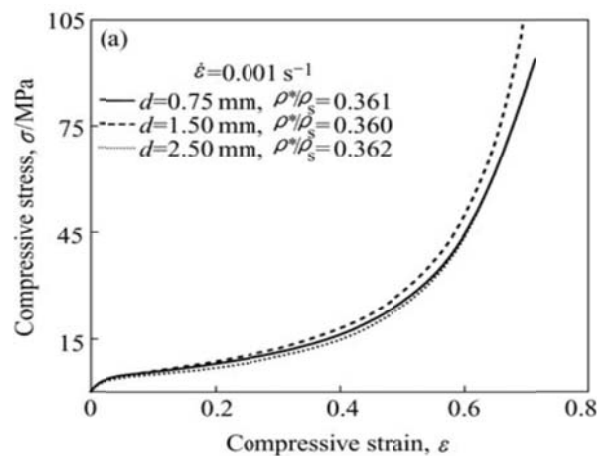


Figura 3.28. Ensayos de compresión realizados sobre espumas de aluminio con distintos tamaños de celda (d) y misma densidad relativa, (ρ^*/ρ_s) realizados a la misma velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$)^[52]

Las propiedades mecánicas de un material celular dependen mucho de su densidad. De hecho, existen modelos en literatura que relacionan estos dos parámetros, tal como el descrito por *Gibson y Ashby* ^[1], en el cual el módulo de compresión disminuye en función de la densidad relativa como se puede observar en la ecuación que describe el modelo (3.19).

$$\frac{E_f}{E_s} = C \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^n \quad (3.19)$$

En esta ecuación, E_f y E_s son el módulo de compresión de la espuma y del sólido, respectivamente, C es una constante de proporcionalidad, adoptada generalmente como 1 y n es un exponente que depende principalmente de la microestructura de la espuma.

En este modelo se considera una geometría de celda muy simple en la cual, las celdas son representadas como cubos formados por aristas (Figura 3.29).

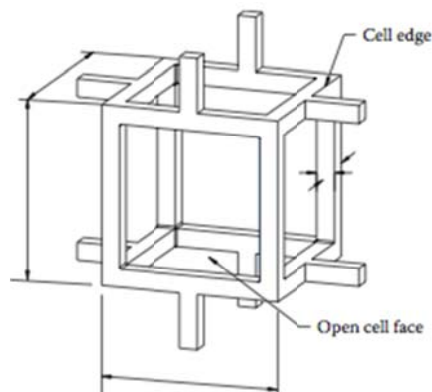


Figura 3.29. Representación de un celda cúbica abierta en el modelo de Gibson y Ashby.

La producción de espumas con estructuras celulares anisotrópicas es una de las estrategias más interesantes para obtener mejores propiedades mecánicas, pero al mismo tiempo, es una de los más difíciles de lograr, representando un verdadero desafío tanto para científicos como para la industria en general. Estas estructuras promueven que las propiedades mecánicas de las espumas dependan de la dirección en la cual se miden. En el caso de espumas poliméricas, la forma más común de obtener estructuras anisotrópicas es la restricción de la expansión del polímero en una sola dirección, generalmente mediante el uso de moldes, y la estabilización de la estructura resultante de la forma más rápida posible. De lo contrario, las celdas evolucionarían hasta adoptar una geometría esférica, ya que es un estado energéticamente más favorable.

Huber y Gibson ^[53] modificaron el modelo de celda cúbica descrito anteriormente con el objetivo de describir las propiedades mecánicas en términos de una celda anisotrópica. El concepto es el mismo, porque la celda que representa el modelo se sostiene por vigas de sección transversal cuadrada. Sin embargo, en este modelo la celda cúbica se convierte en una celda prismática rectangular en la que las aristas en la dirección z son más largas que las de las direcciones x y y como se muestra en la Figura 3.30. La dirección z suele coincidir con la dirección de expansión de la espuma por lo que se la denomina como dirección de expansión.

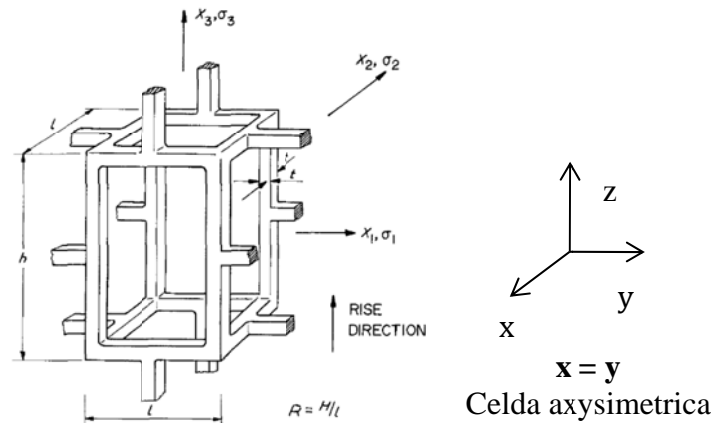


Figura 3.30. Celda rectangular representada por Huber y Gibson ^[53].

La celda axysimetrica idealizada representada en la Figura 3.30 permite definir un parámetro morfológico llamado *Ratio de Anisotropía (R)* que se calcula mediante la ecuación 3.20, es decir, dividiendo la longitud de las aristas (h) en la dirección de expansión y la longitud en cualquiera de las otras dos direcciones (l). Sin embargo, es posible encontrar espumas ortotrópicas en las que las dimensiones de la celda varían en las tres direcciones ($z \neq x \neq y$) y por lo tanto, se debería definir ratios de anisotropía asociados a parejas de direcciones.

$$R = \frac{h}{l} \quad (3.20)$$

Cuando estos parámetros se cuantifican mediante análisis de micrografías o imágenes de SEM en las que se observa la estructura celular en dos dimensiones, el ratio de anisotropía se define como la longitud de la celda en la dirección de expansión y la longitud de la celda en la dirección perpendicular a la misma, como se muestra en la Figura 3.31.

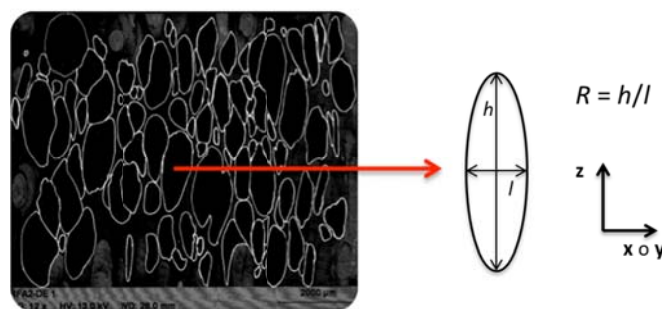


Figura 3.31. Representación de cómo se calcula el ratio de anisotropía mediante una imagen de SEM.

La anisotropía morfológica de estas celdas da lugar a diferentes propiedades mecánicas en función de la dirección en la que se aplica la carga. En el caso de una espuma compuesta por aristas de sección transversal cuadrada su módulo depende de la geometría de dichas aristas tal y como se refleja en la ecuación 3.21.

$$E_f = CE_s \left(\frac{t}{l}\right)^4 \frac{h}{l} \quad (3.21)$$

El modelo de *Gibson* y *Ashby* se puede modificar para estructuras anisotrópicas introduciendo en la ecuación (3.21) el ratio de anisotropía como se muestra en la ecuación 3.22.

$$\frac{E_f}{E_s} = C \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^n R \quad (3.22)$$

Además, la relación entre los módulos medidos en ambas direcciones: $E_z/E_{x,y}$, o de otra manera la anisotropía mecánica de la espuma, es únicamente función de R , como se muestra en la ecuación 3.23.

$$\frac{E_z}{E_{x,y}} = \frac{2R^2}{1 + \left(\frac{1}{R^3}\right)} \quad (3.23)$$

Mediante esta ecuación se observa que incrementos en la relación de anisotropía de las celdas deberían conducir a incrementos exponenciales de la anisotropía mecánica del material. El modelo de *Huber* y *Gibson* (línea continua) se ha representado en la Figura 3.32 junto con algunos resultados experimentales encontrados en literatura.

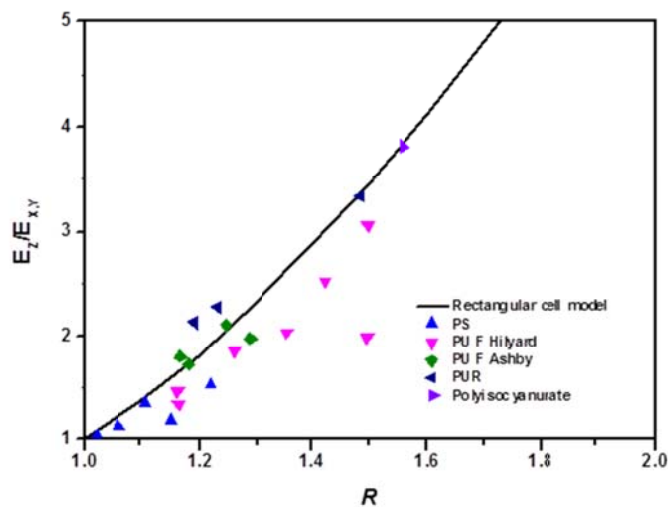


Figura 3.32. Relación del módulo de compresión *versus* el ratio de anisotropía (ecuación 3.23). Modelo teórico y valores experimentales para espumas de baja densidad. (◄) PU(R), (◆) PU(F) ^[54]; (►) polyisocyanurate, *Gupta, et al.* ^[55]; (▼) PU (F), *Hilyard* ^[56]; (▲) PS, *Metha and Colombo* ^[55,54].

Otra geometría habitualmente empleada para representar las celdas de un material espumado, es la geometría tetracaidecaedrica, la cual se ha utilizado mucho en literatura debido a que es más similar a la forma real de una celda en espumas de baja densidad que una celda rectangular. Esta geometría se empleó originalmente por *Thomson* en 1887 para definir lo que actualmente se conoce como modelo de celda de *Kelvin* ^[57]. Recientemente, *Sullivan* desarrolló un modelo más general basado también en una celda tetracaidecaedrica pero en esta ocasión alargada para determinar el comportamiento mecánico en función del grado de anisotropía

[58,59]. Esta celda alargada contiene ocho caras hexagonales, dos caras cuadradas horizontales y cuatro caras rómbicas verticales como se muestra en la Figura 3.33.

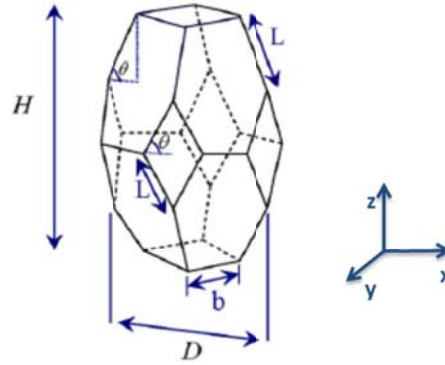


Figura 3.33. Celda en base tetracaidecahedro alargada representada por Sullivan et al [58].

El tamaño y forma de esta celda se puede definir especificando sólo tres de las dimensiones de la misma: b , L , ϑ , H y D . De esta manera es posible definir dos parámetros: uno es R o ratio de anisotropía (ecuación 3.24) y el otro es Q (ecuación 3.25).

$$R = \frac{H}{D} = \frac{4L \sin\theta}{2L\cos\theta + 2\sqrt{b}} \quad (3.24)$$

$$Q = \frac{b}{L\cos\theta} \quad (3.25)$$

Otros autores, como Gong, et al [60] también emplearon una geometría en base tetracaidecahedro alargado para describir el comportamiento mecánico de materiales celulares pero restringieron la forma de la celda para ser únicamente función de ϑ ya que asumieron que $b/L = \cos\vartheta$. Sin embargo, no hay razón aparente para hacer esta restricción ya que estos parámetros (R y ϑ) pueden variar de forma independiente por razones geométricas simples. La ecuación para describir la anisotropía mecánica de las espumas desarrollada por Sullivan (ecuación 3.26) está descrita en términos de las dimensiones de la celda (b , L y ϑ), las propiedades de la sección transversal de la arista A y I (momento de inercia) y la rigidez del material sólido, E .

$$\frac{E_z}{E_{x,y}} = \frac{R^2}{4} \left[\frac{\left(2\tilde{Q}^2 R^2 + \frac{64Q^3}{\sqrt{16+\tilde{Q}^2 R^2}} \right) C_1 + \frac{8RC_2 \tilde{Q}^3 (32+4Q\sqrt{16+\tilde{Q}^2 R^2})}{(4Q+2\sqrt{16+\tilde{Q}^2 R^2})(16+\tilde{Q}^2 R^2)} \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)}{16 C_1 + \frac{8R^3 C_2 \tilde{Q}^5}{(4Q+2\sqrt{16+\tilde{Q}^2 R^2})(16+\tilde{Q}^2 R^2)} \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)} \right] \quad (3.26)$$

Esta ecuación la usaremos para evaluar el comportamiento mecánico de las espumas anisotrópicas de caucho natural desarrolladas en el capítulo 7 sección 7.3.1.3.

3.5 Espumas de poliolefinas

Dentro de la familia de los polímeros termoplásticos se denominan poliolefinas a aquellos polímeros constituidos por monómeros de tipo olefina: propeno y etileno. Es decir, la familia de las poliolefinas comprende los polímeros tipo polietileno (PE), polipropileno (PP) y sus respectivos copolímeros. Su estructura se caracteriza por largas cadenas lineales que pueden presentar un mayor o menor número de ramificaciones. Estos materiales destacan por sus aplicaciones industriales, tanto en estado sólido como espumado. Las poliolefinas son resistentes, flexibles y aguantan el ataque de los productos químicos y la abrasión.

Las espumas basadas en poliolefinas heredan estas propiedades siendo catalogadas como un tipo de espuma semi-rígida. Sin embargo, son más rígidas que las espumas de poliuretano flexibles. La mayoría de las espumas de poliolefina presentan una estructura de celda cerrada, que hace que estos materiales sean adecuados para aplicaciones donde la flotabilidad es importante, como en la construcción de yates y barcos, así como en aplicaciones de envasado de alimentos donde es importante que la humedad del producto no atraviese el envase. Además, las espumas de poliolefina se utilizan en construcción, en componentes de automóviles, en sistemas de aislamiento, productos para el deporte y el ocio, y para la agricultura. La Tabla 3.2 incluye las propiedades de algunas poliolefinas típicas usadas en la producción de espumas.

Tabla 3.2. Propiedades típicas de poliolefinas.

Propiedad	Unidad	Polipropileno		Polietileno de alta densidad	Polietileno de media y baja densidad		Co-polimero de etileno / acetato de vinilo
		Homopolimero	Copolimero		Ramificado	Lineal	
Densidad específica	Kg/m ³	900-910	890-905	952-965	917-932	918-940	922-943
Punto de fusión	°C	160-175	150-175	130-137	98-115	122-124	103-108
Resistencia a la tracción en la rotura	MPa	31-41	28-38	22-31	8,3-31	13-28	15-28
Elongación a la ruptura	%	100-600	200-700	10-1200	100-650	100-965	300-750
Modulo de tensión	MPa	1140-1550	900-1240	1070-1090	170-280	260-520	48-200

Entre los polímeros termoplásticos destaca el polipropileno debido a sus propiedades únicas: bajo precio, elevada estabilidad térmica, elevada resistencia química y elevada resistencia al impacto. Sin embargo, su elevada resistencia y rigidez en estado sólido y su baja resistencia en fundido hacen que estos materiales no sean adecuados para aplicaciones en las que se requiera una elevada tenacidad y para la producción de espumas de baja densidad. La modificación de la arquitectura de su cadena es una de las estrategias más interesantes para superar estos inconvenientes. Por un lado, la introducción de monómeros de etileno en la cadena polimérica permite aumentar la tenacidad ^[61,62]. La introducción de estos monómeros se puede realizar

ordenadamente (*block copolymers*) o de forma aleatoria (*random copolymers*). Sin embargo, esta alteración implica la reducción de la estabilidad térmica del polímero. La producción de polipropilenos ramificados de cadena larga mediante síntesis, (*melt-grafting*), o irradiación por electrones aumenta la capacidad de expansión del polímero debido a su mayor resistencia en fundido que la de polipropilenos lineales convencionales^[22,63,64].

Una alternativa para aumentar la viscosidad del polímero en estado fundido en el proceso de espumado, evitando la coalescencia y aumentando su capacidad de expansión, es la reticulación (hecho que ya hemos explicado de forma detallada en la sección 3.3.4)^[17,21]. Sin embargo, la reticulación del polipropileno es muy difícil, como ya se vio en el apartado 3.2.3. Aun así, existen trabajos que buscan la mejora de la estructura celular de espumas de polipropileno mediante el entrecruzamiento del polímero^[65-68] y como resultado se han obtenido espumas con una estructura celular más uniforme que las obtenidas empleando polipropileno sin entrecruzar. Sin embargo, el uso de polipropilenos ramificados parece la estrategia más eficaz ya que de este modo se mejora su resistencia en fundido, se incrementa el grado de expansión y se homogeneizan las estructuras celulares obtenidas sin deteriorar la procesabilidad del material. El fenómeno de coalescencia celular se retrasa y por tanto se extiende la ventana optima de espumación^[69], como se puede ver en la Figura 3.34, donde se representa la fuerza (resistencia en fundido) frente a la velocidad de estiramiento de polipropilenos lineales con distintos MFI y para el polipropileno de alta resistencia en fundido (PP-HMS). Se puede observar como aumenta la ventana de espumación cuando se emplea como matriz polimería el PP-HMS altamente ramificado, ya que con el aumento de la velocidad de estirado el polímero presenta una mayor resistencia en fundido, llegando a valores superiores al de los demás polímeros representados.

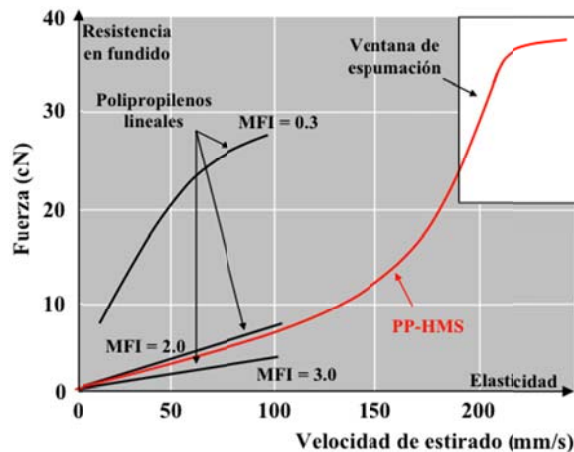


Figura 3.34. Diferencias en el comportamiento reológico de un PP lineal y un PP altamente ramificado, (PP-HMS)^[121].

La razón por la cual los polipropilenos ramificados presentan una mayor resistencia en fundido es el endurecimiento por deformación que sufren, o aumento repentino de la viscosidad cuando el polímero se estira a altas deformaciones. Este fenómeno se cuantifica mediante un parámetro llamado *strain-hardening* (endurecimiento por deformación) el cual se ha correlacionado con la

capacidad de los polipropilenos ramificados de alcanzar altas tasas de expansión para la producción de espumas de baja densidad ^[17,23].

Este comportamiento puede ser observado mediante medidas de *viscosidad extensional* (o *elongacional*, η_E), mediante las cuales se genera una gráfica de viscosidad extensional frente al tiempo. En estas gráficas se puede ver el fenómeno de “*strain hardening*” mencionado anteriormente y que solo se da en determinados tipos de polímeros ^[9,70] con elevado número de ramificaciones y/o reticulados. La aparición de este fenómeno se puede explicar teniendo en cuenta que las cadenas del polímero cuando se orientan bajo el efecto de la tensión unidireccional a la que son sometidas en el ensayo (o en el proceso de espumado) se entrelazan entre si porque las ramificaciones actúan como “ganchos” impidiendo que unas moléculas deslicen sobre otras dificultando de esta manera el flujo. Sin embargo, en polímeros altamente lineales, las cadenas poliméricas deslizan más fácilmente entre ellas y como consecuencia la viscosidad tiende a disminuir a altas deformaciones ^[71]. La Figura 3.35 presenta una gráfica, en la cual se puede observar el fenómeno de “*strain hardening*”, asociado a polímeros altamente ramificados. Tal y como se aprecia en la gráfica, a partir de un cierto valor de deformación, la respuesta del material se desvía de la tendencia lineal propia del comportamiento viscoelástico.

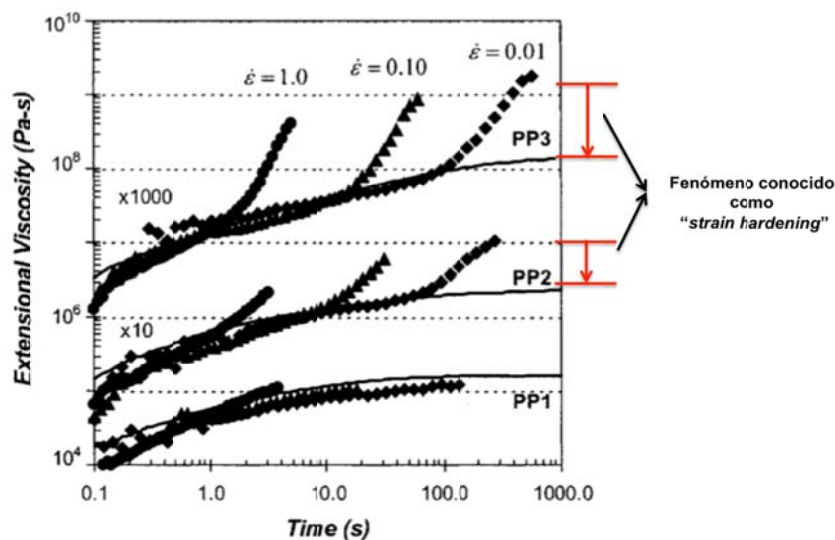


Figura 3.35. Viscosidad extensional frente al tiempo del PP1 (polipropileno lineal) y polipropilenos ramificado (PP2 y PP3) a diversas velocidades de deformación ($\dot{\epsilon}$) y a una temperatura de 180°C. Las líneas continuas representan tres medidas de viscosidad de cizalla con una baja tasa de deformación (0,01 s⁻¹) ^[72].

3.5.1 Procesos de producción de espumas de poliolefina.

Los métodos de producción de materiales celulares basados en polímeros y más concretamente basados en poliolefinas ^[73] han sido objeto de estudio tanto a nivel científico como en la industria, debido a sus propiedades, versatilidad y amplio rango de aplicaciones. La elección del método de producción de las espumas, así como de la matriz polimérica y del agente espumante empleados son factores clave cuando se desea producir materiales celulares con propiedades específicas.

A continuación se presenta una breve descripción de los tipos de agentes espumantes utilizados hoy en día para producir materiales celulares poliméricos así como una breve revisión de los procesos de producción de materiales termoplásticos espumados más utilizados en la actualidad, como espumado libre, extrusión, moldeo por inyección y moldeo por compresión.

3.5.1.1 Agentes espumantes

Los agentes espumantes son los compuestos responsables de la generación de gases durante el procesamiento de las espumas. Estos materiales juegan un papel importante tanto en el proceso de producción como en las propiedades finales de la espuma, ya que son el factor determinante en el control de la densidad del material, y no solo eso, sino que además también afectan tanto a la estructura celular como a la morfología del material, lo que puede definir sus propiedades y aplicaciones ^[8]. Los agentes espumantes pueden ser divididos entre agentes espumantes químicos y físicos.

- Agentes espumantes químicos

Son compuestos o mezclas de compuestos que liberan gas como resultado de una reacción química ^[17]. En general sufren una descomposición térmica, generando gases, los cuales producen la expansión del polímero. El uso de agentes espumantes químicos tiene dos grandes ventajas: por un lado, son fáciles de introducir en el material que se va a espumar y por otro lado, son fácilmente procesables utilizando equipamiento convencional de procesado de plásticos.

Los agentes espumantes químicos se pueden clasificar a su vez en *endotérmicos* o *exotérmicos* en función de si absorben o liberan calor durante su descomposición ^[17,8]. El ejemplo más común de agente espumante endotérmico es el *bicarbonato de sodio* que se descompone liberando CO₂ y vapor de agua. El agente espumante exotérmico más utilizado en el mundo es la *azodicarbonamida* (ADC) que además ha sido el agente espumante empleado en este trabajo tanto para la producción de las espumas de caucho natural como de las espumas de polipropileno.

La ADC presenta una temperatura descomposición térmica entre 200 y 220°C, produciendo una gran cantidad de gas (entre 240 y 270 cm³/g). Al descomponerse, la ADC genera principalmente N₂ (alrededor de un 65%) y cantidades menores de CO, CO₂ y NH₃. El punto de descomposición se puede reducir hasta temperaturas entre 150-160°C mediante la adición de activadores, los cuales catalizan su reacción de descomposición. Además, se puede modificar o ajustar su velocidad de descomposición variando su tamaño de partícula ^[74,75], como se muestra en la Figura 3.36, la cual representa el volumen de gas generado por agentes espumantes con distintos tamaños de partícula en función del tiempo. Las partículas de menor tamaño generan el gas en menos tiempo y temperatura. Además, las partículas de mayor tamaño tienen una mayor tendencia a aglomerarse.

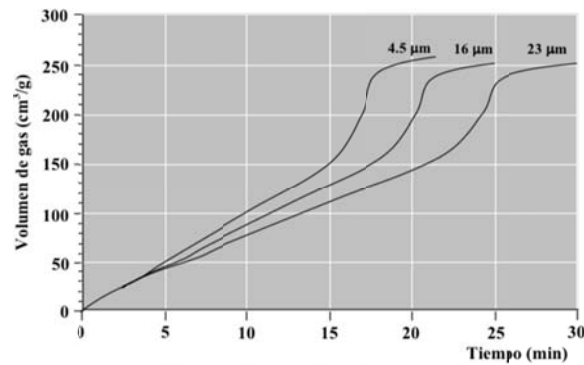


Figura 3.36. Influencia del tamaño de partícula en la cinética de descomposición de la azodicarbonamida (curvas isotermas a 150°C) ^[12].

- Agentes espumantes físicos

Los agentes espumantes físicos generan el gas necesario para expandir el polímero al sufrir un cambio de estado, o al producirse un cambio en la solubilidad del sistema gas/polímero. Generalmente son líquidos de bajo punto de ebullición o gases. Los más comunes son los hidrocarburos, los hidrocarburos halogenados o algunos gases inertes tales como el CO₂ y el N₂. Los agentes espumantes físicos se utilizan en la producción de espumas, tanto termoplásticas como termoestables y en toda la gama de densidades. Mediante el uso de agentes espumantes físicos es posible producir espumas de muy baja densidad (menos de 50 kg/m³). Aunque presentan costes relativamente bajos es necesario usar equipos especiales para su aplicación ^[8].

Hoy en día son utilizados ampliamente gases como el CO₂ y N₂ como agentes espumantes debido a su bajo coste, a que son ambientalmente sostenibles y a que presentan temperaturas y presiones críticas de trabajo relativamente moderadas ^[76]. Estos gases tienen un coeficiente de difusión relativamente alto en comparación con otros agentes espumantes descritos anteriormente. La solubilidad del N₂ en la mayoría de los polímeros comunes es menor que la de CO₂, lo que significa que se requiere una mayor presión de trabajo para el N₂. Estos gases se suelen utilizar para la producción de espumas microcelulares ^[77-79].

3.5.1.2 Tecnologías de espumado en espumas de poliolefina

A continuación se realiza una breve descripción de los procesos de espumación más comunes para la fabricación de espumas poliolefinicas.

- *Espumado Libre*

En este proceso, la espumación se lleva a cabo mediante el calentamiento de un precursor sólido a temperaturas superiores a la temperatura de descomposición del agente espumante sin la aplicación de ningún tipo de presión externa. El espumado libre es uno de los procesos de espumación más simple en los que la temperatura, el tiempo y la formulación son los parámetros de control clave. Se utiliza industrialmente para la producción de láminas de poliolefina reticuladas, láminas de espuma microcelular y piezas rotomoldeadas. Además, permite obtener una gran cantidad de información mediante la realización de pruebas muy

sencillas siendo un proceso de fabricación manejable a escala de laboratorio. Por tanto, este tipo de proceso puede servir como base para el desarrollo de formulaciones que pueden ser aplicadas en procesos de espumado más complejos, tales como extrusión, inyección o procedimientos de moldeo por compresión descritos en los párrafos siguientes.

El proceso de rotomoldeo ^[80] puede ser considerado como un método de espumado libre, ya que para la producción de los materiales celulares no se emplea presión externa. Sin embargo, se diferencia de los procesos de espumado libre convencionales, el molde rota a una determinada velocidad para producir una distribución homogénea del material y de la temperatura a lo largo del mismo. La Figura 3.37 ilustra la secuencia de fabricación de espumas de PP por rotomoldeo. Las etapas representadas son: carga del molde, sinterización del polímero, descomposición del agente espumante químico, y expansión hasta rellenar de forma completa la cavidad del molde.

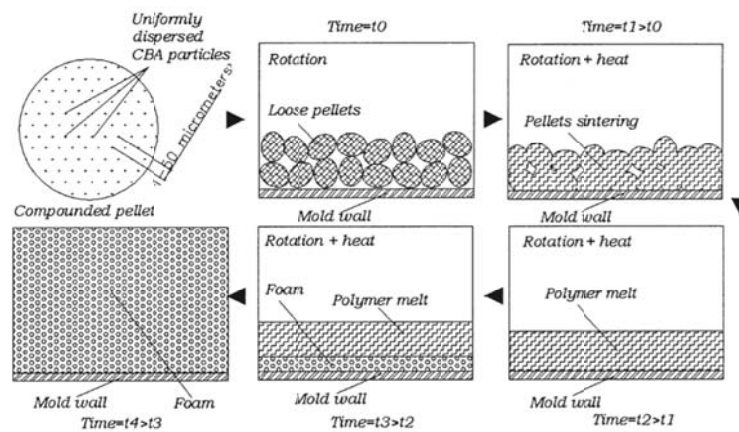


Figura 3.37. Principales etapas del proceso de espumado de PP por rotomoldeo ^[81].

En el espumado por rotomoldeo los agentes físicos no son apropiados debido a que se requerirían presiones elevadas para poder disolver el gas en el polímero. Por esta razón, se utilizan normalmente agentes espumantes químicos. En primer lugar, se introduce en el molde una mezcla de la matriz polimérica en forma de polvo o granza junto con el agente espumante en forma de polvo. A continuación se cierra el molde y se introduce en un horno precalentado a una cierta temperatura que depende de la temperatura de fusión del polímero empleado. La velocidad de rotación del molde se suele mantener constante durante todo el experimento para reducir la segregación de material durante el movimiento de rotación. La mezcla en el molde se calienta gradualmente, hasta llegar a la temperatura de fusión del polímero. La temperatura de la mezcla se incrementa aún más hasta alcanzar la temperatura de descomposición del agente espumante, el cual se descompone y genera gases en la matriz polimérica. A medida que aumenta la temperatura las celdas crecen y por último la espuma se estabiliza por enfriamiento ^[82].

- *Espumado mediante extrusión*

En este caso se trata de un proceso continuo cuyos principios de funcionamiento son similares a

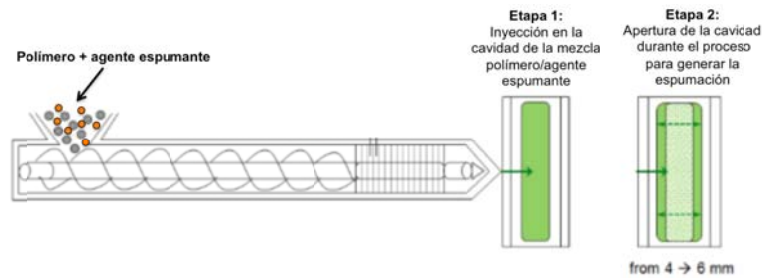


Figura 3.39. Representación esquemática del proceso de inyección a alta presión usando agentes espumantes químicos.

- *Moldeo por compresión*

En este caso la expansión del material se puede realizar en una o dos etapas, dando lugar a dos procesos diferentes conocidos como *moldeo por compresión en una etapa* y *moldeo por compresión en dos etapas*. En la primera etapa el polímero, agente espumante, aditivos y agente de reticulación se mezclan en una extrusora de doble husillo o mezclador interno a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del agente espumante y a la de reticulación. Después de mezclado, el compuesto se introduce en un molde y se aplican presión y temperatura de forma simultánea para inducir tanto la descomposición del agente reticulante como la del agente espumante químico. Finalmente, se deja de aplicar presión y la espuma expande. Este procedimiento está limitado a grados de expansión alrededor de 10. Cuando se requieren bajas densidades se utiliza el proceso de moldeo por compresión en dos etapas. En este proceso, se produce un precursor pre-expandido usando el procedimiento descrito anteriormente, y en un segundo paso se descompone el agente espumante químico restante sin aplicar presión mediante la expansión a alta temperatura en un molde. Mediante el proceso de dos etapas, el material celular puede alcanzar expansiones de hasta 40 veces. En la Figura 3.40 se muestra un esquema representativo del proceso de moldeo por compresión en dos etapas.

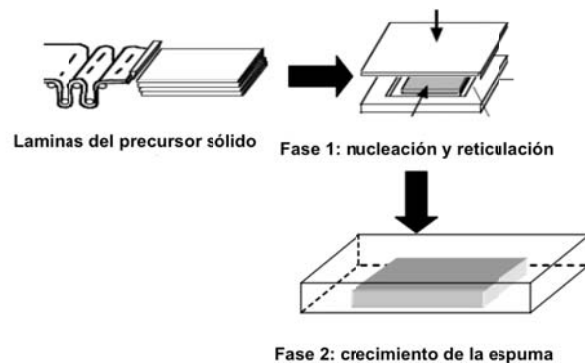


Figura 3.40. Representación esquemática del proceso de moldeo por compresión en dos etapas.

3.6 Espumas de caucho natural

Los materiales celulares basados en caucho, más concretamente en el polímero poli-(cis-1,4-isopreno), se pueden producir tanto a partir de su forma acuosa, látex, como del caucho natural seco que se obtiene a partir del látex mediante métodos de centrifugación o coagulación. Las espumas de caucho natural pueden ser utilizadas en varias aplicaciones, como se muestra en la Figura 3.41. Estas aplicaciones vienen derivadas de la gran elasticidad que posee este polímero. Es por ello que pertenece al grupo de los elastómeros.



Figura 3.41. Algunas aplicaciones de las espumas de caucho natural.

3.6.1 Estructura química y propiedades del caucho natural

El látex se define como una dispersión coloidal de una sustancia polimérica en medio acuoso y se extrae habitualmente de las especies de árboles *Hevea brasiliensis* [85]. Su colecta se realiza mediante un proceso llamado sangría [86] (*tapping*), como se muestra en la Figura 3.42.



Figura 3.42. (a) Especie de árbol *Hevea brasiliensis*. (b) Extracción del látex a través del proceso de sangría.

El látex recién extraído presenta una concentración de caucho en torno a 30-40% en peso. La fracción restante está constituida principalmente por agua aunque hay otros componentes minoritarios como lípidos e hidratos de carbono. La composición química típica del látex recién colectado se presenta en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Composición química del látex recién colectado ^[87].

Constituyente	%
Sustancias Nitrogenadas	1,6
Lípidos	1,6
Hidratos de carbono e Inositol	1,6
Caucho	35-40

El caucho es un polímero lineal formado por hidrocarburos con estructura *cis-1,4-poli-isopreno* (Figura 3.43) cuya masa molecular media es igual a 5.105 g/mol y que presenta un alto grado de estereoespecificidad ^[88] y un pH comprendido entre 6,5 y 7,0.

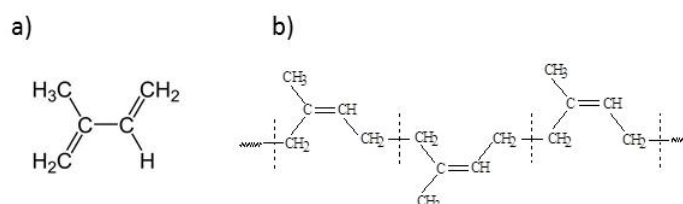


Figura 3.43. Estructura química del monómero isopreno (a) y del polímero Poli (*cis-1,4-isopreno*) (b).

A pesar de que la mayor parte de las espumas basadas en caucho que hay en el mercado se fabrican a partir del látex, en este trabajo se ha utilizado la versión seca, o caucho natural seco tipo *crepe claro brasileño*, ya que presenta ciertas ventajas frente al látex, principalmente debido a que su utilización elimina ciertas complejidades asociadas al uso del látex. Por ejemplo, en el látex es necesario realizar un tratamiento químico para mantener la estabilidad de la suspensión coloidal y además tener especial cuidado durante su almacenamiento.

Las crepes claros son materiales basados en cauchos de alta viscosidad, baja concentración de pigmentos y baja tendencia a oscurecer por reacciones enzimáticas. En primer lugar, se diluye el látex hasta obtener una concentración en caucho cercana al 20% y los pigmentos amarillos que se observan se retiran mediante coagulación fraccionada con 0,05% de *toly mercaptan*. En segundo lugar, se añade una pequeña cantidad de ácido para coagular el látex de tal forma que una vez haya transcurrido un tiempo de 3 horas se produce una coagulación del 10% del caucho natural. El látex coagulado se introduce dentro de unos cilindros especiales que permiten controlar el espesor del material final. Tras este proceso se realiza un lavado y un secado en aire caliente a 40°C durante 2 semanas. En la Figura 3.44 se muestra una imagen de una muestra de caucho del tipo *crepe claro brasileño*.



Figura 3.44. Fotografía de una muestra de caucho seco (*crepe claro brasileño*).

El caucho natural seco presenta aspecto pegajoso y sus propiedades mecánicas son muy pobres. Generalmente suele ser sometido a un proceso de reticulación para de esta manera ser considerado un material de interés científico y tecnológico y que pueda ser empleado en la fabricación de distintos productos, como se muestra en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Algunas propiedades y aplicaciones del caucho natural reticulado.

Propiedades	Aplicaciones
Resistencia a tracción Elasticidad Resistencia al calor Flexibilidad a bajas temperaturas Excelentes propiedades dinámicas	Tuberías y mangueras Apoyos y absorbentes para impactos Componentes para calzado Neumáticos

En este trabajo se seleccionó como matriz polimérica para la producción de espumas elastoméricas un caucho natural seco tipo *crepe claro brasileño* por dos razones fundamentalmente. La primera es por su carácter natural renovable y la segunda porque es un material que se produce de forma amplia en Brasil. Además, es un material muy prometedor para la fabricación de espumas de baja densidad debido a que es un polímero que tras su reticulación presenta una elevada elasticidad y resistencia a ruptura por lo que es capaz de soportar elevadas deformaciones, típicas en un proceso de espumado. En este sentido, uno de los principales desafíos afrontados en esta tesis fue la posibilidad de ejercer un control eficaz de las etapas de reticulación y espumado de forma independiente, ya que son gobernadas por procesos termodinámicos competitivos ^[48].

3.6.2 Procesos de producción de espumas de caucho natural en suspensión acuosa (látex)

En esta sección describiremos con más detalle los dos procesos industriales más conocidos y que presentan un mayor volumen de mercado en la fabricación de productos espumados a partir del látex. Estos procesos son conocidos como el método DUNLOP y el método TALALAY y se utilizan especialmente para la fabricación de almohadas y colchones.

El método Dunlop, desarrollado en 1930, fue el primer proceso de fabricación de espumas de látex. A partir de 1936 se propusieron varios métodos alternativos pero ninguno de ellos tuvo éxito, excepto el proceso Talalay, lo que le convirtió en la única alternativa comercialmente viable al método Dunlop. Actualmente, se consideran todavía como los procesos industriales más importantes en la fabricación de espumas de caucho natural (Figura 3.45), aunque el método Talalay representa menos del 10% de la producción total. A continuación, haremos una descripción más detallada de estos dos procesos.



Figura 3.45. Algunas etapas de fabricación y productos obtenidos mediante los métodos Dunlop y Talalay.

3.6.2.1 Método Dunlop

El proceso Dunlop ^[8] se puede realizar en continuo o en lotes. En cualquier caso, es necesario realizar una selección adecuada de las materias primas que compondrán la formulación con el fin de obtener un producto útil y de buena calidad. Las formulaciones empleadas constan básicamente de cuatro partes: una base de látex, agente espumante (químico), agentes de reticulación (basado en azufre) y agentes gelificantes.

El método Dunlop se emplea tanto en procesos por lotes como en procesos continuos. En el proceso por lotes, se realiza en primer lugar una mezcla de la formulación en un mezclador Hobart, que es un dispositivo especialmente diseñado para este proceso y donde tiene lugar también la expansión del polímero. Tras la expansión se introduce el material en un molde precalentado entre 30-40°C donde se produce la gelificación y vulcanización del material. Al final del proceso se obtiene espumas como las que se muestran en la Figura 3.46p.

Cada una de las etapas de fabricación de las espumas de látex mediante el proceso por lotes se muestra en la Figura 3.46.

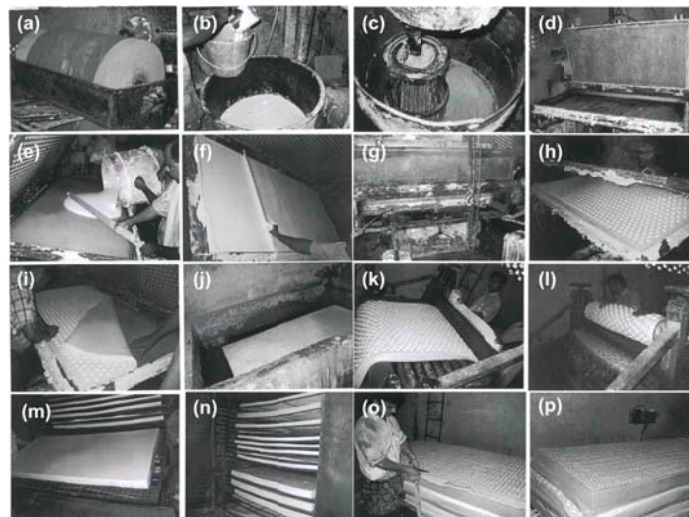


Figura 3.46. Etapas del proceso por lotes. (a) Eliminación de amonio, (b) mezcla del látex, agente espumante, reticulantes y aditivos, (c) homogenización, (d) apertura del molde, (e) introducción de los compuestos en el molde, (f) distribución del compuesto en el molde, (g) el molde es cerrado en la cámara de vapor, (h) apertura del molde pasado el tiempo de espumado, (i) extracción de la espuma (j) lavado en agua, (k y l) eliminación del agua, (m y n) secado en horno, (o) eliminación del material en exceso y recorte del producto, (p) almacenamiento ^[8].

La principal diferencia entre el proceso por lotes y el proceso continuo es el modo de realizar la mezcla de los compuestos, como se muestra en la Figura 3.47. En el proceso continuo la mezcla de látex y aire es introducida en la base de una cámara vertical, y es agitada continuamente de forma mecánica mediante unos rotadores. Finalmente se forma la espuma la cual sale por un conducto lateral. El compuesto de látex espumado alimenta otra cámara, donde se añaden dispersiones de óxido de zinc y agente gelificante y finalmente se alimenta al molde. Después de la gelificación se realiza la cura ^[8].

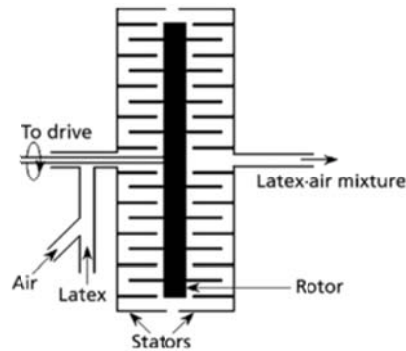


Figura 3.47. Mezcla de los compuesto en el proceso continuo ^[8].

3.6.2.2 Método Talalay

El proceso es muy parecido al proceso Dunlop excepto en la etapa de gelificación ya que el agente gelificante químico utilizado en el proceso Dunlop se sustituye por dióxido de carbono en el proceso Talalay. Por lo tanto el proceso Talalay es más ecológico. Además, existen dos etapas adicionales que no tienen lugar en el proceso Dunlop: la expansión se produce en vacío y el proceso de enfriamiento se realiza mediante una mezcla de agua/glicerol a una temperatura de -30°C . En la Figura 3.48 se muestra las diferentes estructuras celulares obtenidas en la fabricación de espumas de látex mediante el método Dunlop y el método Talalay. Como se puede observar, con el método Talalay se obtienen espumas con estructuras mas homogéneas y con menores tamaños de celda.



Figura 3.48. Comparación de la estructura celular en espumas de látex fabricadas por el método Dunlop y Talalay.

Las espumas fabricadas mediante el método Dunlop son más densas que las fabricadas por el método Talalay, por lo que son espumas más firmes y con una mayor duración. El método Talalay es más caro debido a su mayor complejidad pero los materiales generados presentan

una estructura celular más homogénea y son más suaves que los fabricados por el método Dunlop. Por lo tanto, la elección entre ambos métodos depende de las aplicaciones y propiedades finales deseadas.

Las espumas basadas en látex por tanto tienen una gran importancia ya que se fabrican productos de uso cotidiano como colchones y almohadas. Sin embargo, no existen todavía procesos industriales conocidos en los que se emplee caucho natural seco para la generación de espumas elastoméricas. Además, tampoco se han encontrado muchos trabajos en literatura científica que utilicen la versión seca del caucho natural para la fabricación y estudio de este tipo de espumas. Los pocos trabajos encontrados se describirán con más detalle en el capítulo 4.

3.7 Referencias

- [1] Gibson, L.J.; Ash, M.F. Cellular Solids: Structure and Properties. 2th ed. Cambridge University Press: Cambridge, 1997.
- [2] ASTM D3576-04. Standard test method for cell size of rigid cellular plastics. Annual Book of ASTM Standards, 2ed, v.8, 2011.
- [3] Pinto, J.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. Development of an Image J Macro to Characterize the Cellular Structure of Polymeric Foams, XI Reunión del Grupo Especializado de Polímeros, (GEP), 10-24 Septiembre, Valladolid-España, 2009.
- [4] Shau-Tarng, L.; Park, C.B., Ramesh, N.S. Polymeric Foams. Science and Technology. Taylor & Francis Group, Broken , 2007.
- [5] Gong, W.; Gao, J.; Jiang, M.; He L.; Yu, J.; Zhu, J. Influence of cell structure parameters on the mechanical properties of microcellular polypropylene materials. *Journal of Applied Polymer Science*. v.122, p. 2907–2914, 2011.
- [6] Feng, J.J.; Bertelo, C.A. Prediction of bubble growth and size distribution in polymer foaming based on a new heterogeneous nucleation model. *Journal of Rheology*. v.48, p.439-462, 2004.
- [7] ASTM D6226-10. Standard Test Method for Open Cell Content of Rigid Cellular Plastics. Annual Book of ASTM Standards, v. 8.03, 2011.
- [8] Eaves, D. Handbook of Polymer Foams. Rapra Technology, United Kingdom, 2004.
- [9] Antunes, M.; Velasco, J.I.; Realinho, V.; Martínez, A.B.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja J.A. Heat Transfer in Polypropylene-Based Foams Produced using Different Foaming Processes. *Advanced Engineering Materials*. v.11, p.811-817, 2009.
- [10] Glicksman L.R. Heat Transfer in Foams in N.C. Hilyard, A. Cunningham (Eds). Low Density Cellular Plastics-Physics of Basics of Behaviour. Chapman and Hall, p. 107-111, 1994.
- [11] Estravis-Sastre, Sergio. Cellular nanocomposites based on rigid polyurethane and nanoclays: Fabrication, characterization and modeling of the mechanical and thermal properties. Tesis doctoral. Universidad de Valladolid. Departamento de Física de la Materia condensada, Cristalografía y Mineralogía, Valladolid, 2014.
- [12] Antunes, M.S.P. Preparación y caracterización de espumas multifuncionales a base de nanocompuestos de poliolefinas. Tese de doctorado. Universidad Politécnica de Cataluña. Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal.lúrgica. Terrassa, 2010.
- [13] McClurg, R.B. Design criteria for ideal foam nucleating agentes. *Chemical Engineering Science*, v.59, p. 5779–5786, 2004.
- [14] Colton, J.S.; Suh, N.P. The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: Theoretical considerations. *Polymer Engineering & Science*. v. 27, p. 485–492, 1987.
- [15] Ramesh, N.S.; Rasmussen, D.H.; Campbell, G.A., The Heterogeneous Nucleation of Microcellular Foams assisted by the Survival of Microvoids in Polymers Containing Low Glass Transition Particles. Part I: Mathematical Modeling and Numerical Simulation. *Polymer Engineering and Science*. v.34, p.1685- 1697, 1994.
- [16] Samuel Pardo Alonso. X-Ray Imaging Applied to the Characterization of Polymer Foams: Cellular Structure and Its Evolution. Tesis doctoral. Universidad de Valladolid. Departamento de Física de la Materia condensada, Cristalografía y Mineralogía, Valladolid, 2014.
- [17] Klempner, D.; Frisch, K.C. Handbook of polymeric foams and foam technology. Hanser Publishers. 1991.
- [18] Prud'homme, R.K.; Khan, S. A. Foams: Theory, measurements and applications. Surfactant science series. v.57. Marcel Dekker, Inc. 1996.

- [19] Wilson, A.J. Foams: Physics, Chemistry and Structure. Springer-Verlag. New York, 1989.
- [20] Sadoc, J.F.; Rivier, N. Foams and Emulsions. Kluwer Academic Publishers. 1997.
- [21] Rodriguez-Perez M.A. Crosslinked Polyolefin Foams: Production, Structure, Properties, and Applications. *Advances in Polymer Science*. v.184, p.97-126, 2005.
- [22] Spitael, P.; Macosko, C. W. Strain hardening in polypropylenes and its role in extrusion foaming. *Polymer Engineering and Science*. v.44, p.2090-2100, 2004.
- [23] Naguib, H.E.; Park, C.B. Strategies for achieving ultra low density polypropylene foams. *Polymer Engineering and Science*. v.42, p.1481-1492, 2002.
- [24] Liu, P.; Liu, D.; Zou, H.; Fan, P.; Xu, W. Structure and properties of Closed-Cell foam prepared from irradiation crosslinked silicone rubber. *Journal of Applied Polymer Science*. v.113, p.3590–3595, 2009.
- [25] Manaila, E.; Stelescu, M.D.; Craciun, G.; Surdu, L. Effects of benzoyl peroxide on some properties of composites based on hemp and natural rubber. *Polymer Bulletin*. v.71, p.2001–2022, 2014.
- [26] Tangboriboon, N.; Chaisakrenon, S.; Banchong, A.; Kunanuruksapong, R.; Sirivat, A. Mechanical and electrical properties of alumina–natural rubber composites. *Elastics, Rubber and Composites*. v.42, p.26-33, 2013.
- [27] Tunncliffe, L.B.; Kadlcak, J.; Morris, M.D.; Shi, Y.; Thomas, A.G.; Busfield J.J. C. Flocculation and viscoelastic behaviour in carbon Black-Filled natural rubber. *Macromolecular Materials and Engineering*. v.299, p.1474–1483, 2014.
- [28] Kruželák, J.; Sýkora, R.; Dosoudil, R.; Hudec, V. Magnetic composites based on natural rubber prepared by using peroxide and sulfur curing system. *Polymer Advanced Technology*. v.299, p.1474–1483, 2014.
- [29] Niamlang, S.; Thongchai, S.; Pawanant, N.; Sirivat, A. The Electromechanical properties of crosslinked natural rubber. *Energy Procedia*. v.34, p.697-704, 2013.
- [30] Gopalakrishnan J.; Kutty, S.K.N. Mechanical, thermal, and rheological properties of dynamically vulcanized natural rubber-toughened polystyrene. *Journal of Elastomers & Plastics*. v.22, p.1–17, 2013.
- [31] Tangboriboon N.; Datsanae, S.; Onthong, A.; Kunanuruksapong, R.; Sirivat, A. Electromechanical responses of dielectric elastomer composite actuators based on natural rubber and alumina. *Journal of Elastomers & Plastics*. v.45, p.143–161, 2012.
- [32] Kato, A.; Ikeda, Y.; Tsushi, R.; Kokubo, Y. Viscoelastic properties and filler dispersion in carbon Black-Filled and Silica-Filled Cross-Linked natural rubbers. *Journal of Applied Polymer Science*. v.13, p.2594–2602, 2013.
- [33] Yu, S.; Park, C.; Hong, S.M.; Koo, C.M. Thermal conduction behaviors of chemically cross-linked high-density polyethylenes. *Thermochimica Acta*. v.583, p.67–71, 2014.
- [34] Huang, K.; Isayev, A.I.; Zhong, J. Ultrasonic Decrosslinking of Crosslinked High-Density Polyethylene: Effect of Screw Design. *Journal of Applied Polymer Science*. v.131, p.1-16, 2014.
- [35] Sibeko, M.A.; Luyt A.S. Preparation and characterisation of vinylsilane crosslinked low-density polyethylene composites filled with nano clays. *Polymer Bulletin*, v.71, p.637–657, 2014.
- [36] Zhang, X.; Yang, H.; Song, Y.; Zheng, Q. Assessment of hindered phenol antioxidants on processing stability of Peroxide-Cure LDPE by rheology and DSC analysis. *Journal of Applied Polymer Science*. v.126, p.939–946, 2012.
- [37] Borah, J.S.; Naskar K.; Chaki, T.K. Co-vulcanization of LLDPE/EMA blends using dicumyl peroxide. *Journal of Applied Polymer Science*. v.123, p.502–509, 2012.

-
- [38] Azizi, H.; Morshedian, J.; Barikani, M.; Wagner, M.H. Effect of layered silicate nanoclay on the properties of silane crosslinked linear low-density polyethylene (LLDPE). *Express Polymer Letters*. v.4, p.252–262, 2010.
- [39] Callister, W.D.; Rethwish, D.G. *Materials Science and Engineering an Introducion*. 8 ed. Jhon Wiley & Sens, Inc. United States of America, 2009.
- [40] Bezerra, A.; Santos, A.C.S.; Costa, H.M. Efeito do óleo de linhaça e do óleo de amendoim sobre a vulcanização da borracha natural (Nr). Parte I: Modelo Generalizado. *Polímeros Ciência e Tecnologia*. v.23, p.395-401, 2013.
- [41] Maciejewska, M.; Zaborski, M. Effect of ionic liquids on the dispersion of zinc oxide and silica nanoparticles, vulcanisation behaviour and properties of NBR composites. *Polymer Letters*. v.8, p.932–940, 2014.
- [42] Peres, A.C.C.; Lopes, L.M.A.; Visconte, L.L.; Nunes, R.C.R. Uso de DSC na determinação de parâmetros de vulcanização de látex de borracha natural. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v.16, p.61-65, 2006.
- [43] Cléverson, F.S.G.; Linhares, F.N.; Sousa, A.M.F.; Furtado, C.R.G.; Peres, A.C.C. Vulcanization kinetic study of different nitrile rubber (NBR) compounds. *Macromolecular Symposia*. v.344, p.22–27, 2014.
- [44] Avalos, F.; Tellez-Rosas, M.M; Martínez-Casado, F.J; Rodriguez-Cheda, J.A; Arroyo, M.; Lopez-Manchado, M.A. *Polymer International*. v.63, p.136–144, 2014.
- [45] Nabil, H.; Ismail, H. Optimisation of accelerators and vulcanising systems on thermal stability of natural rubber/recycled ethylene–propylene–diene- monomer blends. *Materials and Design*. v.53, p.651–661, 2014.
- [46] Trageser, D.A. Crosslinked polyethylene foam processes. *Radiation Physics and Chemistry*. v.9, p.261-270, 1977.
- [47] Harayama, H; Chiba, N. Radiation crosslinked polyethylene foam. *Kino Zairo*. v.10, p. 30-41, 1982.
- [48] Shimbo, M.; Nomura,T.; Muratani, K.; Fukumura, K. On foaming process of vulcanized rubber using physical blowing agent. The Third International Conference on Axiomatic Design Seoul, p. 1-6, Seoul, 2004.
- [49] Weller, J.E.; Kumar. V. Solid-State microcellular polycarbonate foams. II. The Effect of Cell Size on Tensile Properties. *Polymer Engineering and Science*. v.50, p.2170-2175, 2010.
- [50] Rodriguez-Perez, M.A.; Lobos, J.; Pérez-Muñoz, C.A.; de Saja, J.A. Mechanical response of polyethylene foams with high densities and cell sizes in the microcellular range. *Journal of Cellular Plastics*. v.45, p.389-403. 2009.
- [51] Rodriguez-Perez, M.A.; Lobos, J.; Pérez-Muñoz, C.A.; de Saja, J.A. Mechanical behaviour at low strains of LDPE foams with cell sizes in the microcellular range. Advantages of using these materials in structural elements. *Cellular Polymers*. v.27, p. 347-362, 2008.
- [52] Cao Xiao-qing; Wang Zhi-hua; MA Hong-wei; Zhao Long-mao; Yang Gui-tong. Effects of cell size on compressive properties of aluminum foam. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. v.16, p.351-356, 2006.
- [53] Huber, A.T.; Gibson, L.J. Anistropy of polymer foams. *Journal of Materials Science*. v.23, p.3031–3040, 1988.
- [54] Mehta, B.S.; Colombo, E.A. Mechanical properties of foamed thermoplastics. *Journal of Cellular Plastics*. v.12, p.59-66, 1976.
- [55] Gupta, S; Watson, B.; Beaumont, P.W.R.; Ashby, M.F. Final Year Project, Cambridge University Engineering Department, Cambridge, UK, 1986.
- [56] Hilyard N. C. (ed.), *Mechanics of Cellular Plastics*. Applied Science, London, 1982.

-
- [57] Thomson, W. (Lord Kelvin). On the division of space with minimum partitional area. *Philosophical Magazine*. v.25, p.503-514, 1887.
- [58] Sullivan, R.M.; Ghosn, L.J.; Lerch, B.A. A general tetrakaidecahedron model for open-celled foams. *International Journal of Solids*. v.45, p.1754-1765, 2008.
- [59] Sullivan, R.M.; Ghosn, L.J. Shear moduli for non-isotropic, open cell foams using a general elongated Kelvin foam model. *International Journal of Engineering Science*. v.47, p.990-1001, 2009.
- [60] Gong, L.; Kyriakides, S.; Jang, W.Y. Compressive response of open cell foams. Part I: Morphology and elastic properties. *International Journal of Solids and Structures*. v.42, p.1355-1379, 2005.
- [61] Starke, J.U.; Michler, G.H.; Grellmann, W.; Seidler, S.; Gahleitner, M.; Fiebig, J.; Nezbedova, E. Fracture toughness of polypropylene copolymers: influence of interparticle distance and temperature. *Polymer*. v.39, p.75-82, 1998.
- [62] Chen, H.B.; Karger-Kocsis, J.; Wu, J.S.; Varga, J. Fracture toughness of α - and β -phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers. *Polymer*. v.43, p.6505-6514, 2002.
- [63] Stange, J.; Münstedt, H. Rheological properties and foaming behavior of polypropylenes with different molecular structures. *Journal of Rheology*. v.50, p.907-923, 2006.
- [64] Gotsis, A.D.; B. Zeevenhoven, L.F. Effect of long branches on the rheology of polypropylene. *Journal of Rheology*. v.48, p.895-914, 2004.
- [65] A. Nojiri, T. Sawasaki, T. Koreeda, U.S. Patent 4,424,293, 1984.
- [66] Nojiri, A.; Sawasaki, T.; Konishi, T.; Kudo, S.; Onobori, S. Crosslinking of polypropylene and application to foaming. *Frukawa Review*. v.2, p.34-42, 1982.
- [67] Lee, Y.D.; Wang, L.F. Properties of polypropylene structural foam crosslinked by vinyltrimethoxy silane. *Journal of Applied Polymer Science*. v.32, p.4639-4647, 1986.
- [68] Kitagawa, S.; Nakayama, T.; Isono, M. U.S. Patent 4,766,159, 1987.
- [69] Spitael P.; Macosko, C.W.; Sahnoune, A. Extensional rheology of polypropylene and its effect on foaming of thermoplastic elastomers. Society of Plastics Engineers (ANTEC), p. 1792-1796, 2002.
- [70] Almanza, O. Caracterización y Modelización de las Propiedades Térmicas y Mecánicas en Espumas de Poliolefina. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, (2000).
- [71] Naguib, H.E.; Park, C.B. Strategies for Achieving Ultra Low-Density Polypropylene Foams. *Polymer Engineering and Science*. v.42, p.1481-1492, 2002.
- [72] Spitael, P.; Macosko, C.W. Strain Hardening in Polypropylenes and Its Role in Extrusion Foaming. *Polymer Engineering and Science*. v.44, p.2090-2100, 2004.
- [73] Arroyo, C.S. Fabricación de materiales celulares mejorados basados en poliolefinas. Relación procesado-composición-estructura-propiedades. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía, Universidad Valladolid, 2012.
- [74] Lee, S.T. Foam Extrusion: Principles and Practice. Technomic Publishing Company. Lancaster-Pennsylvania, 2000.
- [75] Hidalgo, F. Diseño Optimizado de los Parámetros de Proceso en la Fabricación de Espumas de Poliolefina Reticulada mediante Moldeo por Compresión. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias. Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía, Universidad Valladolid, 2008.
- [76] Park, C.B.; Suh N.M.; Baldwin, D.F. Patent # 6051174, 1998.
- [77] Ma, Z.; Zhang, G.; Yang, Q.; Shi, X.; Shi, A. Fabrication of microcellular polycarbonate foams with unimodal or bimodal cell-size distributions using supercritical carbon dioxide as a blowing agent. *Journal of Cellular Plastics*. v.50, p.55-79, 2014.

- [78] Hong, In-Kwon; Lee, S. Microcellular foaming of silicone rubber with supercritical carbon dioxide. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v.31, p. 166-171, 2014.
- [79] Maani, A.; Naguib, H.E; Heuzey, M-C; Carreau, P.J. Foaming behaviour of microcellular thermoplastic olefin blends. *Journal of Cellular Plastics*, v.49, p.223-244, 2013.
- [80] Marcilla, A.; Garcia-Quesada, J.C.; Ruiz-Femenia, R; Beltran, M.I. Crosslinking of Rotational Molding Foams of Polyethylene. *Polymer Engineering and Science*. v.47, p.1804-1812, 2007.
- [81] Pop-Iliev, R.; LEE, K-H, Park, C.B. Manufacture of Integral Skin PP Foam Composites in Rotational Molding. *Journal of Cellular Plastics*. v.42, p.139-152, 2006.
- [82] Xu, D.; Pop-Iliev, R.; Park, C.B.; Fenton, R.G. Fundamental Study of CBA-blown Bubble Growth and Collapse Under Atmospheric Pressure. *Journal of Cellular Plastics*. v.41, p.519-538, 2005.
- [83] Tjong S.C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. v.53, p.73-197, 2006.
- [84] Giannelis, E.P. Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Advanced Materials*. v.8, p. 29-35, 1996.
- [85] Mokhatar, S.J.; Daud, W.N.; Zamri, N.M. Evaluation of Hevea brasiliensis (Latex Timber Clone: RRIM 2001 and RRIM 3001) in relation to different water stress. *American Journal of Agricultural and Biological Sciences*. v.6, p.122-127, 2011.
- [86] Rippel, M.M.; Bragança, F.C. Borracha natural e nanocompósitos com argila. *Química Nova*. v.32, p. 818-826, 2009.
- [87] Galiani, P.D. Avaliação e caracterização da borracha natural de diferentes clones de seringueira cultivados nos estados de Mato Grosso e Bahia. Tese de Doutorado. Departamento de Química. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade de São Carlos, 2010.
- [88] Galiani, P.D.; Malmonge, J.A.; Santos, D.P.; Malmonge, L.F. Compósitos de Borracha Natural com Polianilina. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v.17, p.93-97, 2007.

CAPÍTULO 4:
ESTADO DEL ARTE

Índice

4.1 Introducción	104
4.2 Estudio de los fenómenos de degeneración de la estructura celular en espumas de polipropileno.....	104
4.3 Fabricación y modelización de espumas de caucho natural anisotrópicas	109
4.4 Estudio de la influencia de la dosis de irradiación en la estructura celular de espumas de caucho natural de baja densidad	113
4.5 Referencias.....	118

4.1 Introducción

En este capítulo se describen los estudios que se han llevado a cabo durante los últimos años relacionados con las investigaciones de esta tesis y que se han dividido en tres apartados de acuerdo con la temática específica de cada uno de los trabajos realizados.

4.2 Estudio de los fenómenos de degeneración de la estructura celular en espumas de polipropileno

El polipropileno (PP) es uno de los materiales termoplásticos que mayor crecimiento en su consumo ha experimentado durante los últimos años. La producción mundial anual de esta resina se encuentra por encima de 10^9 toneladas ^[1]. Las razones que explican este gran crecimiento son su bajo coste y sus propiedades que lo convierten en un polímero adecuado para la fabricación de productos industriales y de consumo. Es un material ligero, rígido, resistente, de excelente resistencia química y con mayor estabilidad térmica que otras poliolefinas como el polietileno. Sin embargo, su tenacidad y resistencia en estado fundido son bajas por lo que tanto su capacidad de absorber energía ante impactos como su capacidad de expansión en procesos de espumado, son también bajas. La alteración de la arquitectura de su cadena es una de las estrategias más interesantes para superar estos inconvenientes. Por un lado, la introducción de monómeros de etileno en la cadena polimérica permite aumentar su tenacidad ^[2,3]. Los monómeros de etileno se pueden colocar de manera ordenada o aleatoria a lo largo de la cadena. Sin embargo, esta alteración implica una reducción de la estabilidad térmica del polímero. Por otro lado, el desarrollo de polipropilenos ramificados de cadena larga a través de reacciones de *grafting* o irradiación de electrones ^[4,5] aumentan la capacidad de espumado de esta resina debido a que su resistencia en fundido es mayor que la de polipropilenos lineales convencionales ^[6-8]. Estas modificaciones de la estructura del polipropileno y el modo en el que afectan a diversas propiedades del mismo es un tema estudiado ampliamente en literatura pero aún existe cierto desconocimiento sobre cómo afectan a los diferentes mecanismos de espumado: nucleación, crecimiento de las celdas y en especial, a los mecanismos de degeneración de la estructura celular.

El control de la estructura celular se ha convertido en uno de los principales desafíos para la industria de las espumas poliméricas, ya que es la clave para adaptar las propiedades macroscópicas de la espuma final a las específicas y estrictas demandas industriales. Para ello, es muy importante estudiar los diferentes mecanismos que comprenden un proceso de espumación y su correlación con las propiedades del polímero y los parámetros de producción. Los mecanismos de espumado relacionados con la nucleación y el crecimiento de las celdas se han estudiado con más profundidad en literatura que los derivados de la degeneración de la estructura celular debido a que se considera que son la clave para controlar la estructura celular final. La mayor parte de los trabajos que estudian los mecanismos de degeneración se centran en otros materiales como espumas metálicas ^[9]. Sin embargo, la literatura referente al tema en espumas poliméricas es escasa. En el trabajo de Solórzano E., et al ^[10] (Figura 4.1) se estudiaron mediante técnicas de caracterización in-situ por radioscopia de rayos X (que se comentarán posteriormente con más detalle) algunos aspectos interesantes del mecanismo de coalescencia

en espumas de polipropileno. Por ejemplo, se consiguió detectar que el proceso de ruptura de las paredes y unión posterior de dos celdas (coalescencia) requiere de tiempos relativamente elevados con respecto al tiempo global de expansión del material. Además, tras el proceso de ruptura de las paredes se produce un desplazamiento masivo de celdas en la dirección de ruptura, lo que podría desencadenar rupturas adicionales en cascada.

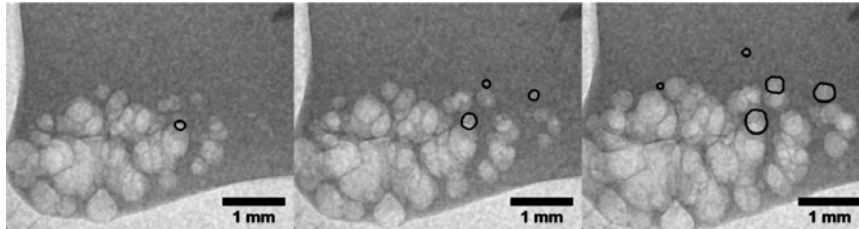


Figura 4.1. Imágenes de radioscopia de rayos X de espumas de polipropileno ^[10].

En el trabajo de *Dib Jawhar M.C., et al.* ^[11] se analizó la evolución de la estructura celular en espumas de silicona por microscopía óptica y se observó como la coalescencia es el mecanismo de espumado que controla el crecimiento celular. Es decir, el aumento del tamaño de celda que se observa con el tiempo no se debe a la difusión del gas desde el polímero a las celdas sino a que se mueven de forma muy rápida durante las primeras etapas de la reacción de polimerización haciendo que interaccionen y se unan entre sí mediante mecanismos de coalescencia. La Figura 4.2 muestra un ejemplo de cómo se produce el fenómeno de coalescencia en espumas de silicona.

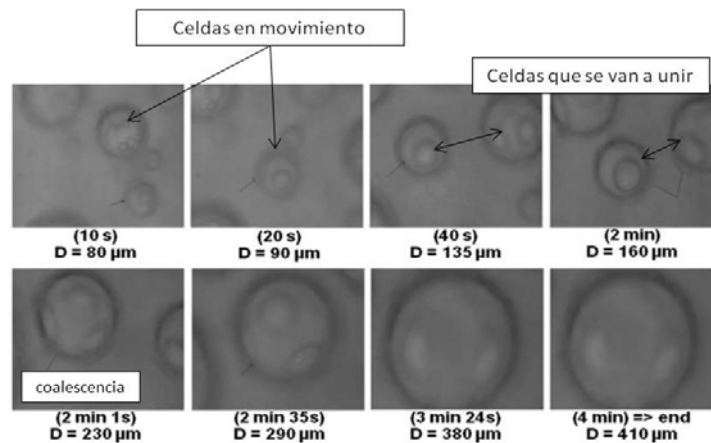


Figura 4.2. Coalescencia de celdas en espumas de silicona ^[9].

En cualquier caso la nucleación es un mecanismo clave para el control de la estructura celular. Por ejemplo, cuando todas las celdas nuclean al mismo tiempo, tal como ocurre en los procesos de espumado a alta presión, y todas ellas crecen a la misma velocidad, las estructuras finales obtenidas pueden ser idealmente representadas mediante una estructura de *Voronoi* en la que la dispersión de los tamaños celulares es muy baja y depende principalmente de la distancia entre los puntos de nucleación ^[12] como se muestra en la Figura 4.3. Sin embargo, cuando la nucleación de las celdas no es controlada por la presión, tal y como ocurre en los procesos de *espumado libre* que se desarrollan en esta tesis, las celdas nuclean en diferentes periodos de

tiempo lo que conduce a una mayor dispersión en los tamaños de celda de las estructuras finalmente generadas.

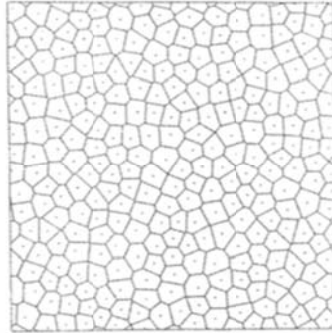


Figura 4.3. Estructura *Voronoi* para un conjunto de puntos de nucleación aleatorios pero con tamaño de celda homogéneo.

Los procesos de espumado en los que el grado de expansión y la estructura celular final son controlados mediante mecanismos como la presión y el reticulado de la matriz polimérica son lo que más se han estudiado en literatura ya que las propiedades finales de los materiales desarrollados son adecuadas para la mayoría de aplicaciones industriales en las que se requieren espumas poliméricas de baja densidad. Es lógico por tanto que los procesos de *espumado libre* sin reticulación de la matriz polimérica se hayan utilizado principalmente en escala de laboratorio y que no haya muchos trabajos en literatura científica que aborden la producción de espumas de polipropileno por este método y usando agentes espumantes químicos. Las estructuras celulares generadas son pobres ^[13] ya que las celdas no nuclean al mismo tiempo y la generación de gas depende de reacciones químicas muy difíciles de controlar sin el empleo de altas presiones. Los pocos trabajos encontrados se basan en la producción de espumas por *rotomoldeo* ^[14-16] que es considerado un método de espumado libre en el que el molde gira a velocidad constante para homogeneizar la temperatura y distribución de material a lo largo del mismo y que se ha empleado para la producción de espumas de polietileno ^[17-19] y de polipropileno ^[20-22]. Este proceso se ha explicado con más detalle en la sección 3.5.1.2.

En la Figura 4.4 se muestra una cinética de espumado por rotomoldeo de espumas de polietileno. La estructura celular evoluciona a lo largo del tiempo hasta llegar a degradación de la matriz polimérica.

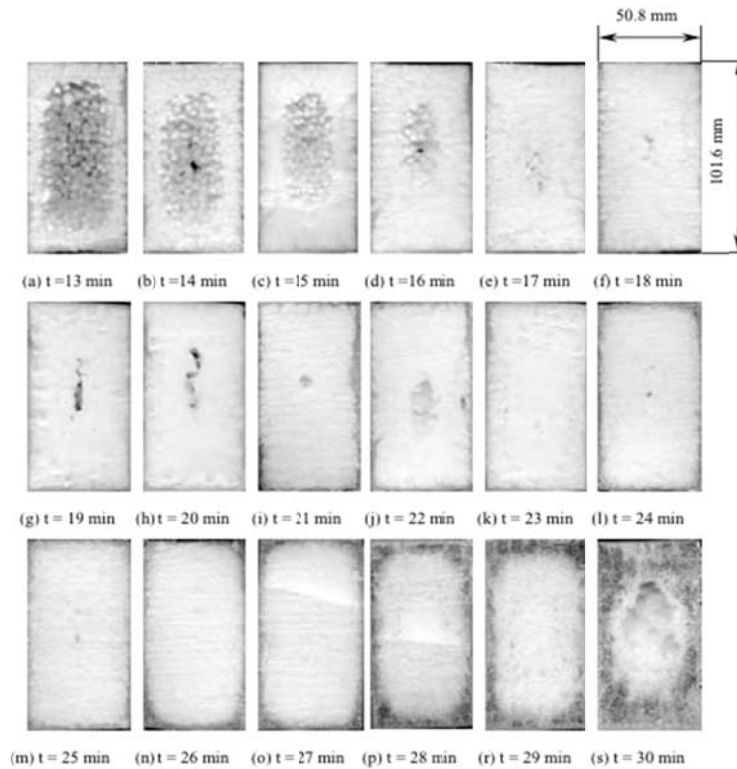


Figura 4.4. Cinética de espumación de espumas de polietileno fabricadas por rotomoldeo ^[23].

En los trabajos científicos mencionados anteriormente que estudian el proceso de espumado libre, la evolución del mismo se estudia a través de una técnica in-situ mediante la cual un microscopio óptico adquiere imágenes durante el proceso de calentamiento y expansión de la espuma. Un ejemplo de este tipo de caracterización se observa en la Figura 4.5 donde se pueden ver las primeras etapas de nucleación, una segunda etapa de nucleación y finalmente la estructura final. En las micrografías analizadas se marcan las celdas que permanecen en la estructura final tras la primera y la segunda nucleación.

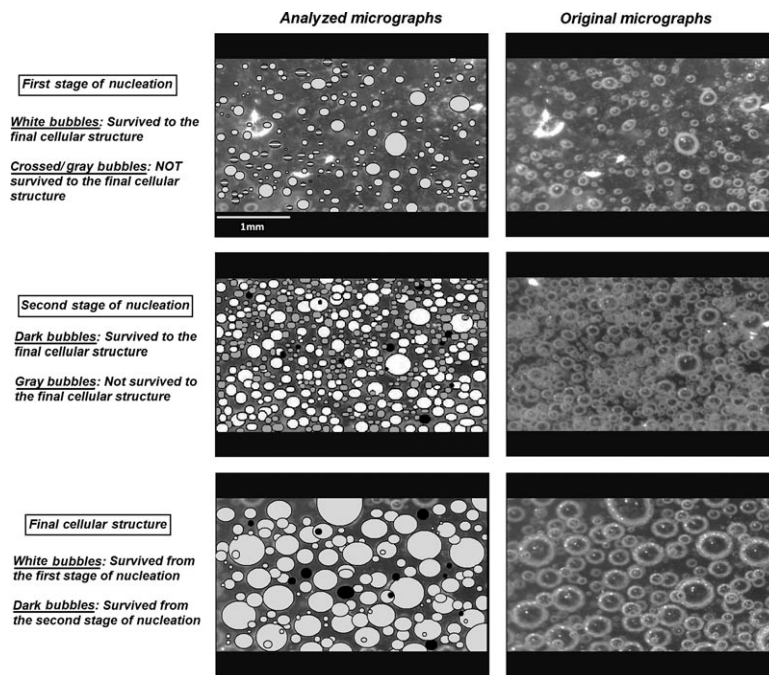


Figura 4.5. Coalescencia de las celdas en espumas de silicona.

En otros trabajos se utilizó otra técnica in-situ alternativa que también se ha empleado en espumas termoplásticas y en otro tipo de materiales espumados y que está basada en el uso de un dispositivo de rayos X ^[24-27]. Este dispositivo se muestra en la Figura 4.6 y consiste básicamente de una fuente de rayos X y un detector de alta resolución. La muestra a analizar se coloca entre ambos dispositivos. *SOD* es la distancia entre la fuente y el objeto mientras que *SDD* es la distancia entre la fuente y el detector. El cociente entre ambos representa la magnificación de la imagen finalmente obtenida.

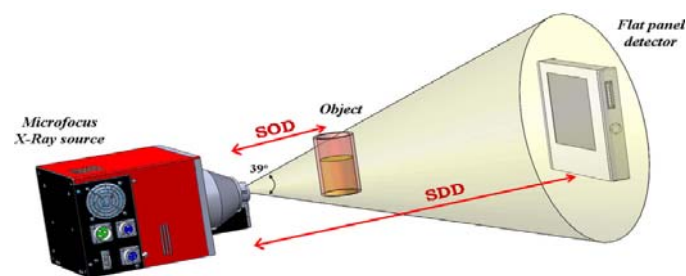


Figura 4.6 .Esquema del equipo de rayos X.

Los rayos X permiten la obtención de un mejor contraste entre la fase gaseosa y la fase sólida. A pesar de que estas técnicas permiten evaluar diferentes parámetros de la estructura celular en tiempo real, también presentan varios inconvenientes, siendo el más importante la limitación en el tamaño de la espuma a analizar. En algunos casos, este hecho hace difícil la extrapolación de los resultados obtenidos a la producción de piezas espumadas de mayor tamaño.

En conclusión, se puede decir que a pesar de los esfuerzos realizados hasta ahora, todavía no se ha llegado a un consenso definitivo dentro de la comunidad científica para definir con exactitud cuáles son los parámetros que gobiernan los mecanismos de degeneración de la estructura

celular en espumas de polímeros termoplásticos que se expanden a presión atmosférica. En estos sistemas es difícil discernir que parámetros son los que tienen más importancia a la hora de determinar la estabilidad del polímero en estado fundido: resistencia en fundido, viscosidad extensional, etc. Además, tampoco se ha conseguido aclarar cómo se producen realmente los fenómenos de degeneración de la estructura en sistemas poliméricos en los que el material que compone las paredes y aristas de la celdas no es un líquido (como en espumas metálicas y acuosas) sino un material con alta viscosidad. La revisión del estado del arte realizada hasta ahora ha permitido establecer los objetivos de la tesis en esta parte y que se han comentado con más detalle en la sección 1.3. En resumen, estos objetivos son: ahondar en la comprensión de los mecanismos de degeneración de la estructura celular en espumas poliméricas, aunque más concretamente en espumas de polipropileno, y ofrecer estrategias de control sobre la misma en procesos de espumado libre, alternativas a los mecanismos de control existentes actualmente (aplicación de presión y uso de polímeros reticulados).

4.3 Fabricación y modelización de espumas de caucho natural anisotrópicas

En este trabajo se desarrolla una metodología interesante para controlar la estructura celular en espumas poliméricas producidas a partir de un proceso de espumado libre. El mecanismo empleado, que consiste en la utilización de precursores sólidos con distintas dimensiones, permite ejercer un control sobre el grado de elongación y anisotropía de las estructuras celulares desarrolladas (sección 7.3.1.1). En este caso, se utiliza como matriz polimérica un elastómero como es el caucho natural, el cual se reticula o vulcaniza durante el proceso de espumado para mejorar sus propiedades y ayudar al proceso de estabilización de la estructura celular.

El látex o caucho natural es un polímero natural de carácter elastomérico cuya producción y aplicación en distintos sectores del mercado es creciente debido a sus propiedades, especialmente cuando es reticulado o vulcanizado y a su condición de material bioderivado. Por ejemplo es el material base para la fabricación de neumáticos en vehículos terrestres como choches, camiones, autobuses, etc. En la Figura 4.7 se representa la evolución de la producción del látex en Brasil y su consumo, así como sus principales aplicaciones en el mercado.

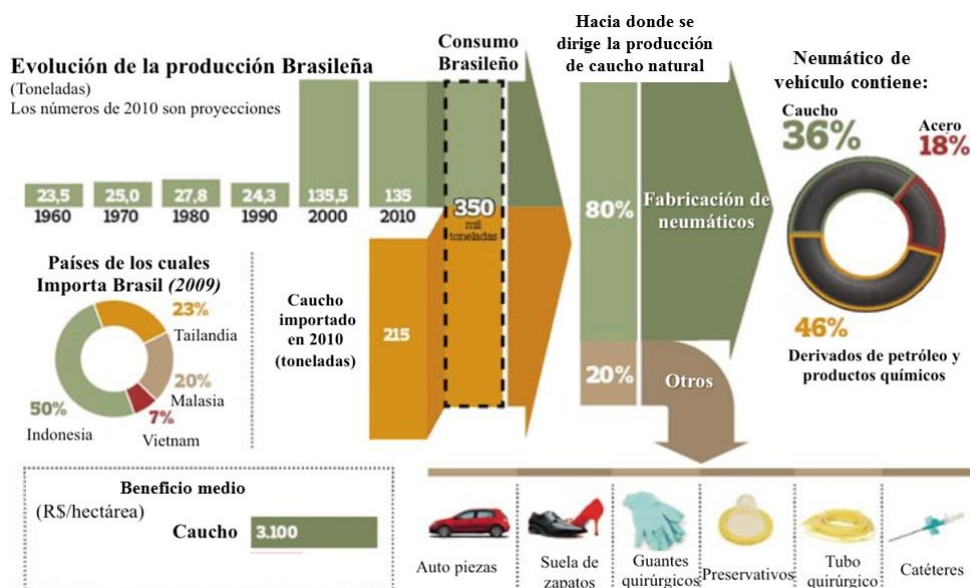


Figura 4.7. Representación de la evolución de la producción y consumo del látex en Brasil y sus principales aplicaciones.

Aunque se han desarrollado cauchos sintéticos como el polibutadieno-estireno, caucho butílico, policloropreno, poliisopreno etc. con muy buenas propiedades, todavía no han sido capaces de superar las propiedades del caucho natural: elasticidad, flexibilidad, resistencia a la abrasión, resistencia al impacto y a la corrosión, fácil adhesión a tejidos y acero, propiedades aislantes, impermeabilidad a líquidos y gases, capacidad de disipar calor y maleabilidad a bajas temperaturas. Además, la relación *precio/rendimiento* de los cauchos sintéticos es inferior a la del caucho natural ^[28]. Sin embargo, para que el caucho natural presente las propiedades antes descritas, tiene que ser sometido a un proceso de reticulación, que puede ser tanto químico como físico. Los métodos químicos más utilizados son la vulcanización y la reticulación por peróxido ^[29], mientras que el método físico de reticulación mas empleado es la irradiación por electrones de alta energía ^[30,31]. Estos procesos de reticulación se han explicado con más detalle en la sección 3.3 donde además se explica cómo afecta a las propiedades de los cauchos.

El reticulado de un polímero es un método conocido y ampliamente utilizado en el campo de las espumas poliméricas para promover elevados grados de expansión y al mismo tiempo estructuras celulares óptimas. Este tipo de proceso también se ha empleado para la fabricación de espumas basadas en látex (suspensión acuosa de caucho) cuya aplicación más importante es la producción de colchones y almohadas. Actualmente existen dos métodos industriales para fabricar estas espumas: método *Talalay* y método *Dunlop*. Ambos métodos están basados en la reticulación de la matriz de caucho natural mediante el empleo de agentes químicos ^[32]. Estos métodos de producción se explicaron también con más detalle en la sección 3.6.2.

El principal inconveniente del caucho natural cuando se encuentra en su forma natural, es decir, en suspensión acuosa (látex), es que requiere de un proceso de estabilización química con amoníaco (por ejemplo) antes de ser procesado debido a que sus propiedades pueden ser alteradas por el entorno durante el periodo de almacenamiento. Sin embargo, el *caucho natural*

seco que se obtiene a partir del látex a través de procesos de centrifugado o coagulación, no requiere ninguna estabilización química y presenta mayor homogeneidad en sus propiedades que el látex. Por esta razón y por el hecho de ser además un material bioderivado, las espumas de caucho natural reticuladas producidas a partir de caucho natural seco tienen un gran potencial para ser empleadas en diversos sectores industriales tales como en la aeronáutica y las industrias de automoción, equipos deportivos, calzado, juguetes, envases, etc.

El caucho natural seco se ha utilizado para la producción de materiales compuestos y nano compuestos ^[33] pero no se han realizado muchos trabajos científicos que estudien la producción de espumas de caucho natural seco. Los pocos que se han encontrado emplean la reticulación mediante métodos químicos (vulcanización). A través de este método han alcanzado densidades alrededor de 300 kg/m^3 y tamaños de celda entre 0,4 y 1,3 mm ^[34-36]. En los trabajos de *Najib, et al.* se variaron tanto la temperatura de espumado como la concentración de agente espumante con el objetivo de analizar su influencia en la estructura celular y en las propiedades acústicas y de impacto. En el trabajo de *Ariff, et al.* ^[37] además de la temperatura de espumado, se estudió la influencia que distintos grados de caucho natural tienen en la estructura celular y las propiedades mecánicas de las espumas producidas. Cuando se utilizan partículas de refuerzo como el negro de humo se han obtenidos espumas con densidades relativas próximas a 0,6 (70 phr de negro de humo) ^[38-39]. Mayores cantidades de negro de humo condujeron a la obtención de espumas con elevada densidad y por lo tanto, con mejores propiedades mecánicas en relación a resistencia a la tracción, resistencia a ruptura, módulo y dureza. Además, se han producido espumas basadas en mezclas de caucho reticulado con peróxido y caucho reticulado con azufre. A través de este método se obtienen espumas con un elevado rango de densidades, entre 140 kg/m^3 y 800 kg/m^3 y tamaños de celda en torno a las $300 \mu\text{m}$ ^[40].

La mayor parte de los procesos de espumado empleados, tanto a nivel industrial (*Talalay* y *Dunlop*) como científicos, para la fabricación de espumas basadas en caucho natural están basados en procesos de espumado en los que la expansión del polímero tiene lugar de forma libre, y que en general, dan lugar a estructuras celulares altamente isotrópicas. El método de fabricación habitualmente empleado es muy parecido al descrito anteriormente como *moldeo por compresión* (sección 3.5.1.2) en el que se realiza un pre-curado (reticulado) de la matriz de caucho natural bajo presión y posteriormente se produce la expansión isotrópica de la espuma en un horno cuya temperatura se sitúa por encima de la temperatura de descomposición del agente espumante (Figura 4.8).

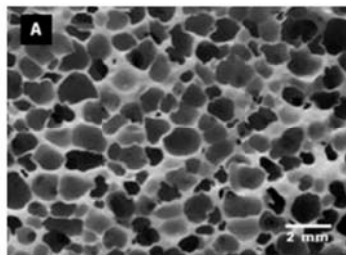


Figura 4.8. Estructura isotrópica de una espuma de caucho natural fabricada con caucho natural seco ^[34].

Por el contrario, la estrategia empleada en esta tesis permite obtener espumas de caucho natural seco con estructuras celulares altamente anisotrópicas (sección 7.3.1.1). Estas estructuras, en las que las celdas están elongadas en una dirección preferente, son muy interesantes desde el punto de vista mecánico porque las propiedades aumentan cuando son medidas en la dirección de elongación ^[41]. En las secciones 3.1.6 y 3.4 se realizó una revisión más detallada de los conceptos que habitualmente se emplean para definir un material celular anisotrópico y los modelos analíticos de comportamiento de este tipo de estructuras.

Entre estos modelos son muchos los que se utilizan para describir la respuesta en la región elástico-lineal de espumas poliméricas sometidas a cargas de compresión. En algunos de ellos se considera que las aristas se deforman únicamente de forma *uniaxial*. En estos casos, la rigidez de la espuma (cuantificada mediante su módulo de compresión) y su densidad se relacionan de forma lineal. En otros modelos, el principal mecanismo de deformación de las aristas es *flexión* lo que conduce a que la reducción de propiedades mecánicas que tiene lugar tras el proceso de espumado tenga una dependencia cuadrática con la densidad. ^[12,42,43,44]. Esto es precisamente lo que ocurre en el modelo de celda cúbica de *Gibson y Ashby* ^[12]. Sin embargo, la mayoría de los modelos descritos hasta ahora no tienen en cuenta un factor morfológico importante en algunas espumas poliméricas como es la anisotropía de las celdas. *Huber y Gibson* fueron capaces de modificar el modelo de celda cúbica previamente descrito para poder tener en cuenta esta peculiaridad morfológica. Para ello, desarrollaron un modelo alternativo que utilizaba una celda prismática rectangular ^[45]. El principal problema de los modelos descritos hasta ahora es que la geometría de celda utilizada para simplificar la estructura celular es muy simple (cubos y prismas rectangulares), lo que conlleva a que en muchas ocasiones se puedan producir desajustes entre las propiedades mecánicas medidas y las propiedades teóricas obtenidas con el modelo. En la Figura 4.9 se presentan algunas las geometrías celulares tridimensionales más utilizadas. Por ejemplo, se han utilizado modelos con celdas más complejas, como es el caso de la celda tetracaidecaedrica (sección 3.4).

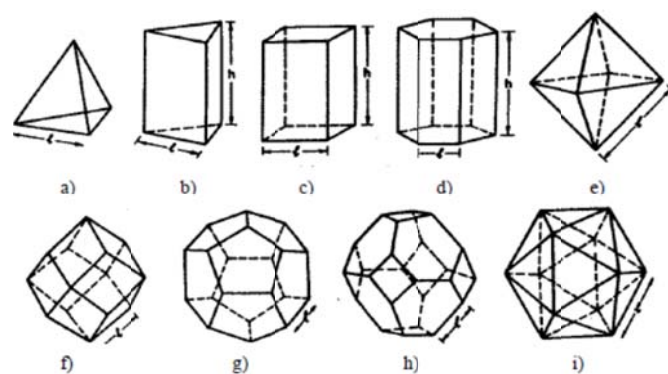


Figura 4.9. Representación de celdas en tres dimensiones: (a) Tetraedro, (b) Prisma triangular, (c) Prisma rectangular, (d) Prisma hexagonal, (e) Octaedro, (f) Dodecaedro rómbico, (g) Dodecaedro pentagonal, (h) Tetracaidecaedro, (i) Isocaedro ^[12].

Este modelo es más conocido como el modelo de celda de *Kelvin* ^[46] y se ha empleado por varios autores con el objetivo de analizar el comportamiento de espumas anisotrópicas ^[47,48]. *Sullivan, et al* ^[49,50] definieron un modelo que utilizaba una celda de Kelvin alongada pero en este caso,

especificando tres de sus dimensiones de forma independiente e introduciendo un parámetro denominado Q . En la sección 3.4 se describe con más detalle el efecto de este parámetro en la celda de *Kelvin*. En los trabajos de *Sullivan, et al* se realiza una comparación entre la rigidez y resistencia medida en espumas flexibles y rígidas (con ratios de anisotropía entre 1 y 1.8 y diferentes densidades relativas) y los resultados obtenidos con el modelo de celda *Kelvin* alargada desarrollado por ellos mismos para tres valores de Q : 1, $\sqrt{2}$ and 2. Las principales conclusiones obtenidas con este trabajo son que por una parte, las propiedades mecánicas obtenidas dependen más del parámetro Q que de la densidad relativa y por otro lado, que la influencia de la densidad relativa disminuye a medida que disminuye el valor de Q . Además, en el trabajo de *Hamilton et al* ^[51] se produjeron espumas de poliuretano de baja densidad reforzadas con nanoarcillas y con ratios de anisotropía entre 1 y 2 y se evaluó su comportamiento mecánico con el modelo de celda rectangular (*Huber y Gibson*) y con el modelo de *Kelvin*. Este último, resultó ser más preciso a la hora de describir el comportamiento real de las espumas producidas.

En este trabajo se han utilizado estos modelos y las ecuaciones que los describen (sección 3.4) para evaluar el comportamiento mecánico de espumas anisotrópicas *flexibles* (basados en una matriz elastomérica como el caucho natural) de *media densidad* y con *celda parcialmente abierta* como son las desarrolladas en esta tesis (sección 7.3.1.3) y que por tanto se alejan en cierta medida de las condiciones exigidas por los modelos (celda abierta y baja densidad).

4.4 Estudio de la influencia de la dosis de irradiación en la estructura celular de espumas de caucho natural de baja densidad

Aunque la reticulación de polímeros mediante irradiación por electrones presenta muchas ventajas frente a métodos convencionales de reticulación química como el vulcanizado (estas ventajas se han enumerado en la sección 3.3.2) no se han encontrado muchos trabajos científicos que utilicen este proceso para el reticulado de caucho natural tanto en materiales sólidos como celulares ^[52-67]. Los cambios estructurales ocasionados en el polímero debido a su reticulación se traducen en una mejora en sus propiedades mecánicas (resistencia a tracción y de la deformación a ruptura) y de sus propiedades térmicas (temperatura de uso máxima) como se puede observar en trabajos que emplean este proceso de reticulación en poliolefinas como LDPE, HDPE, PP, etc. ^[68-73]. Esto permite ampliar el rango de aplicaciones de estos materiales ya que se obtienen productos que tienen mayores prestaciones mecánicas y temperaturas de servicio. Por ejemplo, estos materiales se pueden aplicar en tuberías de agua caliente, cables eléctricos, etc.

El principal objetivo de los trabajos encontrados hasta ahora es determinar cuál es el grado de reticulación óptimo a través de la fabricación de materiales irradiados con distintas dosis. Para determinar cuál es el grado de reticulación de un material se pueden utilizar dos técnicas principalmente: la medida del contenido de gel y la medida de la densidad de enlaces cruzados. En la Figura 4.10 se pueden observar los resultados obtenidos en varios trabajos, en los cuales se utiliza la medida del contenido de gel para definir el nivel de reticulación de materiales basados en caucho irradiados con diferentes dosis. Concretamente, se representa el contenido de gel

frente a la dosis de irradiación aplicada sobre el material. En la sección 3.3.3 se explicó de manera más detallada esta técnica. Se puede observar que el comportamiento de las curvas es muy similar en prácticamente todos los trabajos, salvo en el de *Sharif J., et al* [65]. En general, el contenido de gel aumenta hasta una determinada dosis de irradiación (entre 90-100 kGy), a partir de la cual se produce una estabilización de la medida.

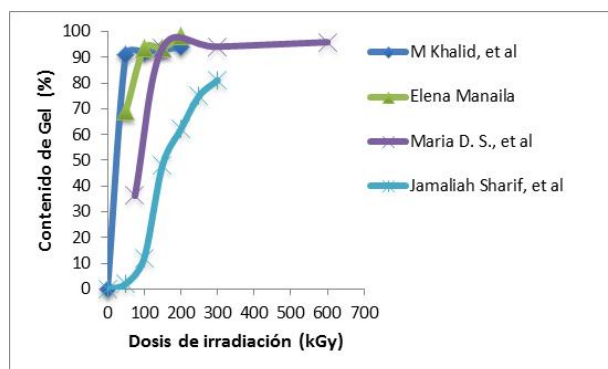


Figura 4.10. Influencia de la dosis de irradiación frente al contenido de gel [62-65].

Por otro lado, en la Figura 4.11 se muestran dos trabajos de literatura en los que la medida del grado de reticulación se realiza mediante el cálculo de la densidad de enlaces cruzados. Los datos obtenidos se representan en función de la dosis de irradiación de electrones empleada. Se puede observar que el comportamiento de las curvas es muy parecido en ambos trabajos y que al mismo tiempo presentan comportamientos similares a las curvas presentadas en la Figura 4.10 donde se mostraban las medidas del contenido de gel.

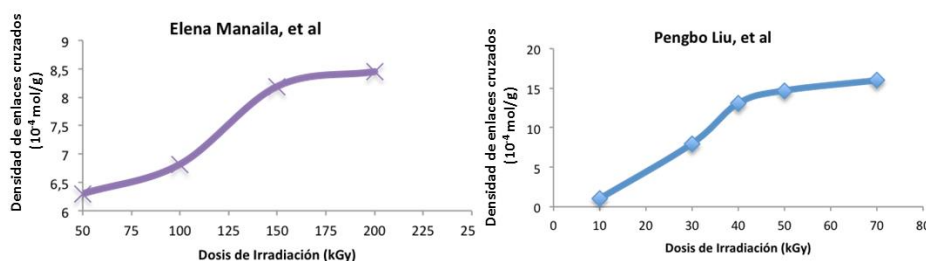


Figura 4.11. Densidad de enlaces cruzados en función de la dosis de irradiación en trabajos existentes en literatura [57,75].

El grado de reticulación aumenta hasta una determinada dosis de irradiación, a partir de la cual no se aprecian variaciones considerables. Por lo tanto, ambos métodos son válidos para estimar el grado de reticulación en materiales sometidos a irradiación y basados en caucho natural.

La mayor parte de los trabajos descritos hasta ahora utilizan la reticulación por irradiación de electrones para mejorar las propiedades de materiales poliméricos sólidos. Sin embargo, son pocos los trabajos encontrados en los que se utilice este procedimiento de reticulación para obtener espumas elastoméricas, aunque se trata de elastómeros termoplásticos y de silicona, como en el caso del trabajo de *Ghazali Z., et al* [76]. En este trabajo, se estudió la fabricación de espumas de elastómeros termoplásticos reticulados por irradiación de electrones, utilizando dos

tipos de agentes espumantes en relación a su tamaño de partícula y con distintas concentraciones. Como resultado se obtuvieron espumas con densidad relativa entre 0,3 y 0,5. Este mismo rango de densidades relativas fue obtenido en el trabajo de *Liu P., et al* pero esta vez con espumas de silicona reticuladas mediante irradiación por electrones, obteniéndose tamaños de celda en torno a 30 μm [75].

Por el contrario, la literatura referente a la producción de espumas de PE mediante irradiación con electrones, ya sea utilizando el polímero puro o la mezcla entre polietileno y otros polímeros como EVA, es muy amplia [77-80]. En todos los trabajos se ha observado que la dosis de irradiación de electrones influye de manera significativa en la estructura celular final. En el caso del trabajo desarrollado por *Wang B. et al* [81] se ha realizado un estudio de la influencia de la dosis de irradiación en la estructura celular de espumas de LDPE/EVA fabricadas mediante espumado físico (CO_2). En la Figura 4.12 se muestran imágenes de SEM obtenidas para las espumas de LDPE/EVA irradiadas a distintas dosis y una gráfica de distribución de tamaño de celda para cada dosis de irradiación empleada.

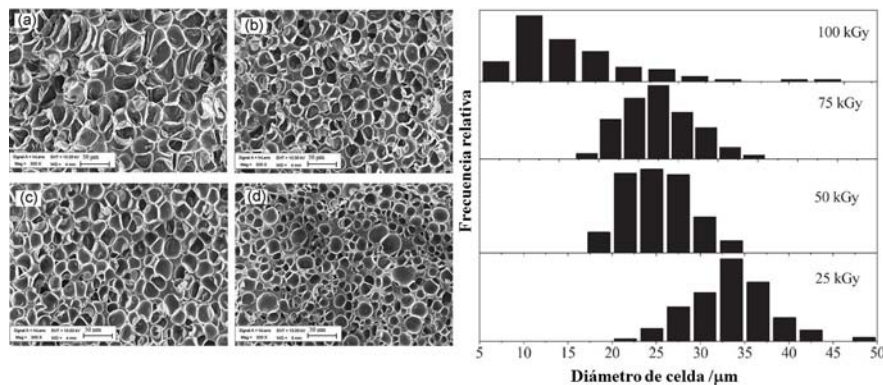


Figura 4.12. Imágenes de SEM de las espumas LDPE/EVA (70/30) irradiadas a distintas dosis. (a) 25 kGy, (b) 50 kGy, (c) 75 kGy, (d) 100 kGy y distribución de tamaño de celda para todos los grados de irradiación.

Mediante las imágenes de SEM y las gráficas de distribución de tamaño de celda, se puede observar una clara influencia de la dosis de irradiación en la estructura celular de las espumas. Se observa que la muestra con el mayor tamaño promedio de celda es la irradiada a 25 kGy (33 μm) mientras que la muestra irradiada con la mayor dosis (100 kGy) presenta el menor tamaño de celda (20 μm). Es interesante observar que las muestras que presentan las distribuciones de tamaño de celda más homogéneas son las irradiadas a 50 y 75 kGy.

En este trabajo se realizó además el estudio del efecto de la irradiación con respecto a muestras no irradiadas, como se muestra en la Figura 4.13.

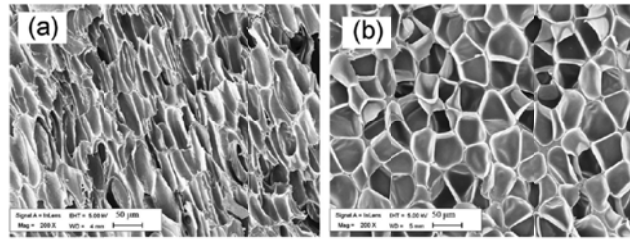


Figura 4.13. Imágenes de SEM de espumas de LDPE/EVA (a) sin reticular y (b) reticuladas por irradiación.

La estructura celular obtenida para los dos tipos de espuma es claramente distinta. Para las espumas sin reticular (Figura 4.13a) se observa una estructura celular compuesta por celdas alargadas (anisotrópicas) en las que el colapso de la pared celular es evidente debido a la baja resistencia en fundido de la mezcla LDPE/EVA. Sin embargo, en el caso de la espuma reticulada (Figura 4.13b) que presenta celdas con estructura poligonal no se observa tal colapso de la estructura.

En el trabajo de *Youssef H.A., et al* ^[82], se realizó un estudio parecido al descrito anteriormente. Sin embargo, se empleó un proceso de espumado químico con azodicarbonamida como agente espumante. Además, se ha estudiado el efecto de la dosis de irradiación en espumas de LDPE con EVA y sin EVA. La influencia de la dosis de irradiación en la estructura celular para los dos casos contemplados se muestra en la Figura 4.14.

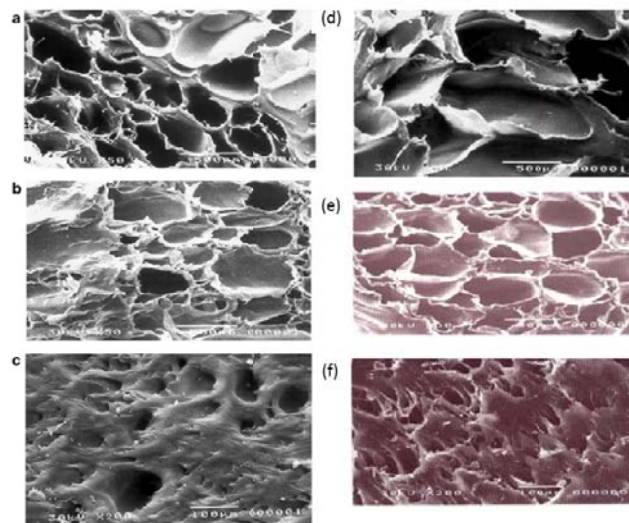


Figura 4.14. Imágenes de SEM de las espumas de LDPE irradiadas a (a) 25 kGy, (b) 50 kGy y (c) 100 kGy. Imágenes de SEM de espumas de LDPE/EVA irradiadas a (d) 25 kGy, (e) 50 kGy y (f) 100 kGy.

Las micrografías SEM muestran una clara influencia de la dosis de irradiación en la estructura celular de las dos espumas estudiadas. Por un lado, se observan tamaños de celda más grandes en las espumas producidas con bajas dosis de irradiación (25 kGy). Si se comparan los dos tipos de espumas, las espumas de LDPE con EVA presentan los tamaños de celda mayores.

En el trabajo de Xing Z., *et al* [80] también se ha estudiado la influencia de la dosis de irradiación en la estructura celular de espumas de LDPE fabricadas mediante agente espumante físico (CO₂), aunque no se observa una tendencia clara entre el aumento de la dosis de irradiación y la evolución de la estructura celular, como se muestra en la Figura 4.15.

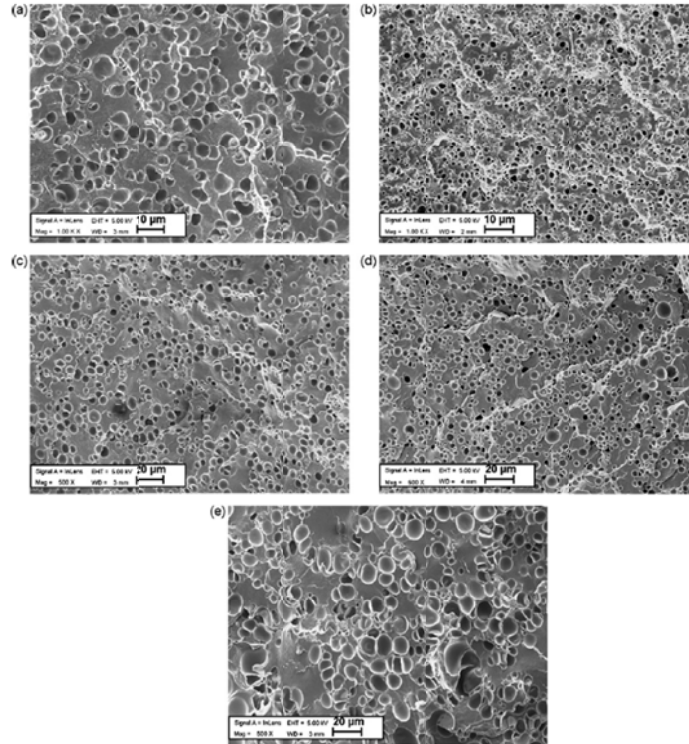


Figura 4.15. Imágenes de SEM de espumas de LDPE reticuladas con distintas dosis de irradiación: (a) 0 kGy, (b) 25 kGy, (c) 50 kGy, (d) 75 kGy y (e) 100 kGy.

Sin embargo, sí que se puede observar que cuando las espumas son producidas con dosis de irradiación bajas aumenta la homogeneidad de la distribución de tamaños de celda. Además, los tamaños de celda más bajos son alcanzados para la muestra irradiada a 25 kGy (tamaño promedio 1,5 μm) mientras que la espuma irradiada a 100 kGy presenta los mayores tamaños de celda promedio (8 μm). En general para todas las espumas, el diámetro medio de las celdas es de aproximadamente 10 μm y la densidad de celdas es mayor que 10⁹ cm⁻³. Todas las espumas presentan densidades celulares elevadas.

Como ya se ha mencionado no hemos encontrado ningún trabajo previo similar a los discutidos en esta última sección en los que se use caucho natural como matriz polimérica y por tanto los resultados presentados en esta tesis serían los primeros que evalúan esta aproximación.

4.5 Referencias

- [1] Nery Barboza, A.C.R.; De Paoli, M.A. Polipropileno carregado com microesferas ocas de vidro (Glass BubblesTM): Obtenção de espuma sintática. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v.12, p.130-137, 2002.
- [2] Starke, J.U.; Michler, G.H.; Grellmann, W.; Seidler, S.; Gahleitner, M.; Fiebig, J.; Nezbedova, E. Fracture toughness of polypropylene copolymers: influence of inter particle distance and temperature. *Polymer*. v.39, p.75-82, 1998.
- [3] Chen, H.B.; Karger-Kocsis, J.; Wu, J.S.; Varga, J. Fracture toughness of α - and β -phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers. *Polymer*. v.43, p.6505–6514, 2002.
- [4] Tian, J.; Yu, W.; Zhou, C. The preparation and rheology characterization of long chain branching polypropylene. *Polymer*. v.47, p.7962–7969, 2006.
- [5] Auhl, D.; Stange, J.; Münstedt, H. Long-chain branched polypropylenes by electron beam irradiation and their rheological properties. *Macromolecules*. v.37, p.9465-9472, 2004.
- [6] Spitael, P.; Macosko, C.W. Strain hardening in polypropylenes and its role in extrusion foaming. *Polymer Engineering and Science*. v.44, p.2090-2100, 2004.
- [7] Stange, J.; Münstedt, H. Rheological properties and foaming behavior of polypropylenes with different molecular structures. *Journal of Rheology*. v.50, p.907-923, 2006.
- [8] Gotsis, A.D.; Zeevenhoven, B.L.F. Effect of long branches on the rheology of polypropylene. *Journal of Rheology*. v.48, p.895-914, 2004.
- [9] Jawhar, M.C.D, Blanc, D.; Chaumont, P.; Cassagnau, P. Study of coalescence mechanism during silicone foaming. *Macromolecular Materials and Engineering*. v.299, p.336-343, 2014.
- [10] Solorzano, E., Pardo-Alonso, S., de Saja, J.A. and Rodriguez-Perez, M.A. X-ray radioscopy in-situ studies in thermoplastic polymer foams. *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*. v.438, p. 167-163, 2013.
- [11] Garcia-Moreno, F.; Solórzano, E.; Banhart, J. Kinetics of coalescence in liquid aluminum foams. *Soft Matter*. v.7, p.9216-9223, 2011.
- [12] Gibson, L.J.; Ashby, M.F. Cellular solids: Structure and properties. 2nd ed. Cambridge: UK, Cambridge University Press. 1997.
- [13] Park, C.B.; Behraves, A.H.; Venter, R.D. Low density microcellular foam processing in extrusion using CO₂. *Polymer Engineering and Science*. v.38, p.1812-1821, 1998.
- [14] Pop-Iliev, R.; Dong, N.; Xu, D.; Park, C.H. Visualization of the foaming mechanism of polyethylene blown by chemical blowing agents under ambient pressure. *Advances in Polymer Technology*. v.4, p.213-222, 2007.
- [15] Emami, M.; Takacs, E.; Thompson, M.R.; Vlachopoulos, J. Visual studies of model foam development for rotational molding processes. *Advances in Polymer Technology*. v.32, p.809-821, 2012.
- [16] Emami, M.; Thompson, M.R.; Vlachopoulos, J. Bubble Nucleation in Nonpressurized Polymer Foaming Systems. *Polymer Engineering & Science*. v.32, p.809-821, 2014.
- [17] A. Marcilla, J.C. Garcia-Quesada, R. Ruiz-Femenia, M.I. Beltran. Crosslinking of rotational molding foams of polyethylene. *Polymer Engineering and Science*. v.47, p.1804-1812, 2007.
- [18] Liu, G.; Park, A.C.B.; Lefas, J.A. Production of low-density LLDPE foams in rotational molding. *Polymer Engineering and Science*. v. 38, p.1997–2009, 1998.
- [19] Xu, D.; Pop-Iliev, R.; Park, C.B.; Fenton, R.G. Fundamental study of CBA-blown bubble growth and collapse under atmospheric pressure. *Journal of Cellular Plastics*. v.41, p.519-538, 2005.
- [20] Pop-Iliev, R.; Lee, Kyoung-Ho, Park, C.B. Manufacture of integral skin PP foam composites in rotational molding. *Journal of Cellular Plastics*. v.42, p.139-152, 2006.

-
- [21] Pop-Iliev, R.; Liu, F.; Liu, G.; Park, C.B. Rotational foam molding of polypropylene with control of melt strength. *Advances in Polymer Technology*. v.22, p.280–296, 2003.
- [22] Pop-Iliev, R.; Rizvi, G.M.; Park, C.B. The importance of timely polymer sintering while processing polypropylene foams in rotational molding. *Polymer Engineering and Science*. v.43, p. 40-54, 2003.
- [23] Pop-Iliev, R.; Park, C.B. Single-step rotational foam molding of skin-surrounded polyethylene foams. *Journal of Cellular Plastics*. v.39, p. 39-58, 2003.
- [24] Solorzano, E.; Pardo-Alonso, S.; de Saja, J.A.; Rodriguez-Perez, M.A. X-ray radiography in-situ studies in thermoplastic polymer foams. *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*. v.438, p.167-163, 2013.
- [25] Pardo-Alonso, S.; Solórzano, E.; Estravís, S.; Rodríguez-Perez, M.A.; De Saja, J.A. In situ evidence of the nanoparticle nucleating effect in polyurethane-nanoclay foamed system. *Soft Matter*. v.8, p.11262–11270, 2012.
- [26] Solórzano, E.; Pinto, J.; Pardo-Alonso, S.; Garcia-Moreno, F.; Rodriguez-Perez M.A. Application of a microfocus X-Ray imaging apparatus to the study of cellular polymers. *Polymer Testing*. v.32, p.321–329, 2013.
- [27] Alonso, S.P. X-Ray Imaging Applied to the Characterization of Polymer Foams: Cellular Structure and Its Evolution. Tesis doctoral. Universidad de Valladolid. Departamento de Física de la Materia condensada, Cristalografía y Mineralogía, Valladolid, 2014.
- [28] Rippel, M.M.; I; Bragança, F.C. Borracha natural e nanocompósitos com argila. *Química Nova*. v.32, p. 818-82, 2009.
- [29] Vieira, E.R.; Mantovani, J.D.; Forte, M.M.C. Comparison between peroxide/coagent cross-linking systems and sulfur for producing tire treads from elastomeric compounds. *Journal of Elastomers & Plastics*. v.12, p.1–13, 2013.
- [30] Banik, I.; Bhowmick, A.K., Effect of electron beam irradiation on the properties of crosslinked rubbers. *Radiation Physics and Chemistry*. v.58, p.293-298, 2000.
- [31] Manaila, E.; Craciun, G.; Stelescu, M.D.; Ighigeanu D.; Ficai, M. Radiation vulcanization of natural rubber with polyfunctional monomers. *Polymer Bulletin*. v.71, p.57–82, 2014.
- [32] Eaves D (ed.), Handbook of Polymer Foams. Rapra Technology, Shrewsbury 2004.
- [33] Bellucci F.S.; Salmazo L.O.; Budemberg, E.R.; Silva M.R.; Rodriguez-Pérez M.A., Nobre, M.A.L.; Job, A.E. Preparation and structural characterization of vulcanized natural rubber nanocomposites containing Nickel-Zinc ferrite nanopowders. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. v.12, p.2691-2699, 2012.
- [34] Najib, N.N.; Ariff, Z.M.; Bakar, A.A.; Sipaut C.S. Correlation between the acoustic and dynamic mechanical properties of natural rubber foam: Effect of foaming temperatura. *Materials and Design*. v.32, p.505–511, 2011.
- [35] Najib, N.N.; Ariff, Z.M.; Manan, N.A.; Bakar, A.A.; Sipaut, C.S. Effect of blowing agent concentration on cell morphology and impact properties of natural rubber foam. *Journal of Physical Science*. v.20, p.13–25, 2009.
- [36] Sombatsompop, N.; Lertkamolsin, P. Effects of chemical blowing agents on swelling properties of expanded elastomers. *Journal of Elastomers and Plastics*. v. 32, p.311-328, 2011.
- [37] Ariff, Z.M.; Zakaria, Z.; Tay, L.H.; Lee, S.Y. Effect of foaming temperature and rubber grades on properties of natural rubber foams. *Journal Applied Polymer Science*. v.107, p.2531–2538, 2008.
- [38] Kim, J.H.; Koh, J.S.; Choi, K.C.; Yoon, J.M.; Kim, S.Y. Effects of foaming temperature and carbon black content on the cure characteristics and mechanical properties of natural rubber foams. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v.13, p.198-205, 2007.
- [39] Kim, Joon-Hyung; Choi, Kyo-Chang; Yoon, Jin-Min. The foaming characteristics and physical properties of natural rubber foams: Effects of carbon black content and foaming pressure. *Journal*

- of *Industrial and Engineering Chemistry*. v.12, p. 795-801, 2006.
- [40] Roslim, R.; Hashim, M.Y.A.; Augurio, P.T. Natural latex foam. *Journal of Engineering Science*. v.8, p.15–27, 2012.
- [41] Gibson, L.J.; Ashby, M.F. *Cellular Solids: Structure and Properties*. 2th ed. Cambridge University Press: Cambridge, 1997.
- [42] Christensen, R.M. Mechanics of low density materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. v.34, p.563-578, 1986.
- [43] Zhu, H.X.; Knott, J.F.; Mills, N.J. Analysis of the elastic properties of open-cell foams with tetrakaidecahedral cells. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. v.45, p.319-343, 1997.
- [44] Warren, W.E.; Kraynik, A.M. Foam mechanics: The linear elastic response of two dimensional spatially periodic cellular materials. *Mechanics of Materials*. v.6, p.27-37, 1987.
- [45] Huber, A.T.; Gibson L.J. Anisotropy of polymer foams. *Journal of Materials Science*. v.23, p.3031–3040, 1988.
- [46] Thomson, W. (Lord Kelvin). On the division of space with minimum partitional area. *Philosophical Magazine*. v.24, p.503-514, 1887.
- [47] Gong, L.; Kyriakides, S.; Jang, W.Y. Compressive response of open cell foams. Part I: Morphology and elastic properties. *International Journal of Solids and Structures*. v.42, p.1355-1379, 2005.
- [48] Gong, L.; Kyriakides, S.; Triantafyllidis, N. On the stability of kelvin cell foams under compressive loads. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. v.53, p.771-794, 2005.
- [49] Sullivan, R.M.; Ghosn, L.J.; Lerch, B.A. A general tetrakaidecahedron model for open-celled foams. *International Journal of Solids and Structures*. v.45, p.1754–1765, 2008.
- [50] Sullivan, R.M.; Ghosn, L.J. Shear moduli for non-isotropic, open cell foams using a general elongated Kelvin foam model. *International Journal of Engineering Science*. v.47, p.990–1001, 2009.
- [51] Hamilton, A.R.; Thomsen, O.T.; Madaleno, L.A.O.; Jensen, L.R.; Rauhe, J.C.M.; Pyrz, R. Evaluation of the anisotropic mechanical properties of reinforced polyurethane foams. *Composites Science and Technology*. v.87, p.210–217, 2013.
- [52] Almaslow, A.; Ratnam, C.T.; Ghazali, M.J.; Talib, R.J.; Azhari, C.H. Effects of electron-beam and sulfur crosslinking of epoxidized natural rubber on the friction performance of semi metallic friction materials. *Composites: Part B*. v.54, p.377–382, 2013.
- [53] Nabil, H.; Ismail, H. Enhancing the thermal stability of natural rubber/recycled ethylene–propylene–diene rubber blends by means of introducing pre-vulcanised ethylene–propylene–diene rubber and electron beam irradiation. *Materials and Design*. v.56, p.1057–1067, 2014.
- [54] Stelescu, M.D.; Manaila, E.; Craciun, G.; Dumitrascu, M. New green polymeric composites based on hemp and natural rubber processed by electron beam irradiation. *The Scientific World Journal*. v.2014, p.1-13, 2014.
- [55] Jing, S.; Shipeng, W.; Yishi, D.; Ning, L.; Liqun, Z.; Yusheng, Y.; Li, L. The network and properties of the NR/SBR vulcanizate modified by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*. v.92, p.99–104, 2013.
- [56] Ratnam, C.T.; Zaman, K. Modification of PVC/ENR blend by electron beam irradiation: effect of crosslinking agents. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. v.152, p.335-342, 1999.
- [57] Craciun, M.G.; Stelescu, M.D.; Ighigeanu, D.; Ficai, M. Radiation vulcanization of natural rubber with polyfunctional monomers. *Polymer Bulletin*. v.71, p.57–82, 2014.
- [58] Ahmad, A.; Mohd, D.H.; Abdullah, I. Electron Beam Cross-linking of NR/LLDPE Blends. *Iranian Polymer Journal*. v.14, p.505-510, 2005.
- [59] Banik, I.; Bhowmick, A.K. Effect of electron beam irradiation on the properties of crosslinked

- rubbers. *Radiation Physics and Chemistry*. v.58, p.293-298, 2000.
- [60] Manshaie, R.; Khorasani, S.N.; Veshare, S.J.; Abadchi, M.R. Effect of electron beam irradiation on the properties of natural rubber (NR)/styrene-butadiene rubber (SBR) blend. *Radiation Physics and Chemistry*. v.80, p.100-106, 2011.
- [61] Mitra, S.; Chattopadhyay, S.; Bharadwaj, Y.K.; Sabharwal, S.; Bhowmick, A.K. Effect of electron beam-cross-linked gels on the rheological properties of raw natural rubber. *Radiation Physics and Chemistry*. v.77, p.630-642, 2008.
- [62] Khalid, M.; Ismail, A.F.; Ratnam, C.T.; Faridah, Y.; Rashmi, W.; Khatib, M.F.A. Effect of radiation dose on the properties of natural rubber nanocomposite. *Radiation Physics and Chemistry*. v.79, p.1279-1285, 2010.
- [63] Ratnam, C.T.; Nasir, M.; Baharin, A.; Zaman, K. Electron beam irradiation of epoxidized natural rubber. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. v.171, p. 455-464, 2000.
- [64] Ratnam, C.T.; Zaman, K. Modification of PVC/ENR blends by electron beam irradiation. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. v.269, p.42-48, 1999.
- [65] Sharif, J.; Yunus, M.Z.W; Hj, K.Z.; Dahlan, M.; Ahmad, M.H. Preparation and properties of radiation crosslinked natural rubber/clay nanocomposites. *Polymer Testing*. v.24, p.211-217, 2005.
- [66] Chirinos, H.; Yoshii, F.; Makuuchi, K.; Lugao, A. Radiation vulcanization of natural rubber latex using 250 keV electron beam machine. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. v.208, p.256-259, 2003.
- [67] Hassan, M.M.; Mahmoud, G.A.; El-Nahas, H.H.; Hegazy, El-Sayed. A. Reinforced Material from Reclaimed Rubber/Natural Rubber, Using Electron Beam and Thermal Treatment. *Journal of Applied Polymer Science*. v.104, p.2569-2578, 2007.
- [68] Eaves, D.E, *Cellular polymers*. v.7, p.297, 1988.
- [69] Gheysari, D.; Behjat, A. Radiation crosslinking of LDPE and HDPE with 5 and 10 MeV electron beams. *European Polymer Journal*. v.37, p.2011-2016, 2001.
- [70] Gheysari, D.; Behjat, A, Haji-Saei, M. The effect of high-energy electron beam on the mechanical and thermal properties of LDPE and HDPE. *European Polymer Journal*. v.37, p.295-302, 2001.
- [71] Khonakdara, H.A; Jafarib. S.H.; Wagenknecht, U.; Jehnichenc, D. Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high-density polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry*. v.75, p.78-86, 2006.
- [72] Mateev, M.; Karageorgiev, S.S. Electron Microscopy Analyses of the effect of electron beam irradiation on the macromolecular structure and crosslinking parameters in low density polyethylene films. *Radiation Physics and Chemistry*. v.48, p. 443-448, 1996.
- [73] Mateev, M.; Karageorgiev, S.; Atanasonova, B. Gel-Sol Analysis of the effect of electron beam irradiation on the macromolecular structure and crosslinking parameters in low density polyethylene films. *Radiation Physics and Chemistry*. v.48, p.437-442, 1996.
- [74] Stelescu, M.D.; Manaila, E.; Craciun, G.; Dumitrascu, M. New Green Polymeric Composites Based on Hemp and Natural Rubber Processed by Electron Beam Irradiation. *The Scientific World Journal*. v.2014, p.1-13, 2014.
- [75] Liu, P.; Liu, D.; Zou, H.; Fan, P.; Xu, W. Structure and Properties of Closed-Cell Foam Prepared from Irradiation Crosslinked Silicone Rubber. *Journal of Applied Polymer Science*. v.113, p.3590-3595, 2009.
- [76] Ghazali, Z.; Johnson, A.F.; Dahlan, K.Z. Radiation crosslinked thermoplastics natural rubber (TPNR) foams. *Radiation Physics and Chemistry*. v.55, p.73-79, 1999.
- [77] Dias, D.B.; Silva, L.G.A. Polyethylene foams cross-linked by electron beam. *Radiation Physics and Chemistry*. v. 76, p.1696-1697, 2007.

- [78] Liu, I-Chun; Chuang, Chih-Kuang; Tsiang, R. Chien-Chao. Foaming of electron-beam irradiated LDPE blends containing recycled polyethylene foam. *Journal of Polymer Research*. v.11, p.149–159, 2004.
- [79] Rezaeiana, I.; Jafaria, S.H.; Zahedia, P.; Ghaffarib, M.; Afradian, S. Improvements of physical and mechanical properties of electron beam irradiation-crosslinked EVA foams. *Polymers for Advanced Technologies*. v.20, p.487–492, 2009.
- [80] Xing, Z.; Wu, G.; Huang, S.; Chen, S.; Zeng, H. Preparation of microcellular cross-linked polyethylene foams by a radiation and supercritical carbon dioxide approach. *Journal of Supercritical Fluids*. v.47, p.281–289, 2008.
- [81] Wang, B.; Wang, M.; Xing, Z; Zeng, H.; Wu, G. Preparation of radiation crosslinked foams from low-density polyethylene/ethylene-vinyl acetate (LDPE/EVA) copolymer blend with a supercritical carbon dioxide approach. *Journal of Applied Polymer Science*. v.127, p.912-918, 2013.
- [82] Youssef, H.A.; Senna, M.M.; Eyssa, H.M. Characterization of LDPE and LDPE/EVA blends crosslinked by electron beam irradiation and foamed with chemical foaming agent. *Journal of Polymer Research*. v.14, p.351–357, 2007.

CAPÍTULO 5:

MATERIAS PRIMAS Y TÉCNICAS DE PRODUCCIÓN

Índice

5.1 Materiales	126
5.1.1 Materias primas utilizadas en la fabricación de las espumas de polipropileno	126
5.1.2 Materias primas utilizadas en la fabricación de las espumas de caucho natural vulcanizadas	127
5.1.3 Materias primas utilizadas en la fabricación de las espumas de caucho natural reticuladas por irradiación	128
5.2 Fabricación de los materiales celulares	128
5.2.1 Espumas de polipropileno.....	128
5.2.2 Espumas de caucho natural vulcanizadas.....	133
5.2.3 Espumas de caucho natural reticuladas con irradiación	136
5.3 Referencias	140

En este capítulo se presentan las materias primas utilizadas para la producción de las espumas desarrolladas basadas en polipropileno y caucho natural reticulado, así como los procesos de fabricación empleados.

5.1 Materiales

En esta sección se describen con más detalle las materias primas utilizadas así como sus principales características y propiedades.

5.1.1 Materias primas utilizadas en la fabricación de las espumas de polipropileno

Se han utilizado tres tipos de polipropilenos con diferentes arquitecturas de cadena: El PP Daploy WB135HMS es un homopolímero ramificado suministrado por *Borealis*, el PP 200-CA13 es un copolímero *random* suministrado por *Inneos* y el PPH 4070 es un homopolímero lineal suministrado por *Total Petrochemicals*. La densidad de todos los polipropilenos es aproximadamente $0,9 \text{ g/cm}^3$. Algunas de sus principales características se resumen en la Tabla 5.1. En la mayor parte de los casos los datos se han obtenido de las hojas técnicas suministradas por el fabricante mientras que en otros casos (se indica en la tabla), se han obtenido mediante medidas realizadas durante el desarrollo de la tesis.

Tabla 5.1. Propiedades de los polipropilenos utilizados.

Polipropileno	INEOS PP 200 -CA13	PPH 4070	PP Daploy WB 130 HMS
Arquitectura de la cadena	Copolímero <i>random</i>	Homopolímero lineal	Homopolímero ramificado
Modulo de Tensión (MPa) ^a	1100	1950	2000
Resistencia a la Tracción (MPa) ^a	28	37	40
Alargamiento a Ruptura (%) ^a	12	9	-
Resistencia al impacto Charpy a 23°C (kJ/m ²) ^b	6	6	3
Índice de Fluidez 230°C/2,16 kg (g/10 min) ^c	13	3	2
Punto de Fusión (°C) ^d	-	165	-
Punto de Fusión (°C) ^e	148,5	167,1	162,3
Temperatura de deflexión de calor (°C) ^f	75	106	110
Cristalinidad (%) ^e	40,7	51,6	44,2
Densidad (g/cm ³) ^g	0,90	0,905	0,90
Aditivos	Nucleantes y agentes desmoldeante	-	-
(a) ISO 527-2 (b) ISO 179/1eA (c) ISO 1133 (d) ISO 3146 (e) Medidas realizadas en nuestro Laboratorio mediante DSC. (f) ISO 752 (g) ISO 1183			

Como agente espumante químico se seleccionó azodicarbonamida (ADC) por dos razones: en primer lugar, porque su temperatura de descomposición es superior a la temperatura de fusión del PP, lo que permite la mezcla de ambos sin descomposición previa del agente espumante. En segundo lugar, porque es un agente espumante barato comúnmente empleado en procesos industriales para la producción de espumas de baja densidad. Para el trabajo desarrollado en esta tesis se han empleado dos tipos de azodicarbonamida con diferente tamaño de partícula: Porofor M-C1 con un tamaño promedio de partícula de 3,9 μm y Unicell D200 con un tamaño promedio de partícula de 2 μm proporcionadas por *Lanxess* y *Dongjin Semichem*, respectivamente. Ambas presentan la misma densidad: 1,6 g/cm^3 . Estos datos fueron obtenidos de las fichas técnicas suministradas por el fabricante.

Además, en todas las formulaciones producidas se incorporó una mezcla de antioxidantes comerciales (*Irganox1010* y *Irgafos168*), ambos suministrados por *CIBA*, con el objetivo de evitar la oxidación térmica de los polímeros. La mezcla está compuesta de 80 % en peso de *Irgafos168* y 20 % en peso de *Irganox1010* y la cantidad total de antioxidante que se añade a la mezcla es del 0,1 % en peso.

5.1.2 Materias primas utilizadas en la fabricación de las espumas de caucho natural vulcanizadas

Para la fabricación de las espumas de caucho natural se empleó caucho natural seco del tipo Crepe Claro Brasileño (CCB). Como agente espumante químico se utilizó azodicarbonamida (ADC) Porofor MC-1 suministrada por *Lanxess* (sección 5.1.1). La formulación empleada para la producción de las espumas de caucho natural vulcanizado así como algunas características de los reactivos utilizados se resume en la Tabla 5.2. Los agentes de vulcanización utilizados fueron: óxido de zinc suministrado por *Silox*, ácido esteárico de *Renichem*, 2-mercaptobenzotiazol proporcionado por *Sigma Aldrich* y, por último, azufre, que fue suministrado por *Panreac*.

Tabla 5.2. Características de los reactivos y formulación.

Materia prima	Formula química	Phr*	Densidad (kg/m ³)	Pureza (%)
Caucho natural seco	(C ₅ H ₈) _n	100	930	-
Oxido de zinc	ZnO	4,25	300	94
Ácido esteárico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	3	850	95
Azufre	S ₈	2	450	99
2-Mercaptobenzotiazol	S ₂ NC ₇ H ₇	1	142	96
Azodicarbonamida	C ₂ H ₄ O ₂ N ₄	5	160	99

*Partes por cien de caucho natural seco.

El caucho natural seco utilizado en este trabajo presenta una temperatura de degradación cercana a los 380°C y una temperatura de transición vítrea de aproximadamente -64°C.

5.1.3 Materias primas utilizadas en la fabricación de las espumas de caucho natural reticuladas por irradiación

El caucho natural seco tipo Crepe Claro Brasileño también fue empleado como matriz polimérica en la fabricación de las espumas de caucho natural reticuladas por irradiación de electrones. También se utilizó azodicarbonamida como agente espumante químico. Concretamente la ADC Porofor MC-1 suministrado por *Lanxess* (sección 5.1.1). Además, se ha añadido ZnO, suministrado por *Silox*, con el objetivo de activar la descomposición de la ADC. La formulación empleada así como algunas características de los reactivos utilizados se muestra en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Características de los reactivos y formulación.

Materia prima	Formula química	Phr*	Densidad (kg/m ³)	Pureza (%)
Caucho natural seco	(C ₅ H ₈) _n	100	930	-
Oxido de zinc	ZnO	0,25	300	94
Azodicarbonamida	C ₂ H ₄ O ₂ N ₄	10	160	99

* Partes por cien de caucho natural seco.

5.2 Fabricación de los materiales celulares

En este apartado se describen con detalle los métodos de fabricación de los materiales celulares desarrollados en esta tesis, tanto los basados en polipropileno como los basados en caucho natural, que como se ha dicho con anterioridad, tienen en común que se llevan a cabo sin aplicar presiones externas salvo la ejercida por la atmósfera y por tanto, se denominan procesos de espumado libre. Sin embargo, en función del material empleado cada proceso presenta características específicas que lo diferencian del resto y que se explican con más detalle en las secciones siguientes.

5.2.1 Espumas de polipropileno

Para la fabricación de las espumas de polipropileno (PP) se utilizaron varias formulaciones en las que se varió el tipo de polipropileno, el tipo de agente espumante y su concentración. Como se mencionó en la sección 1.3 el principal objetivo de este trabajo es evaluar la influencia de diferentes polipropilenos con diferente arquitectura molecular y agentes espumantes con distinto tamaño de partícula sobre la estabilidad en estado fundido de espumas producidas por espumado libre. Todas las formulaciones utilizadas se muestran en la Tabla 5.4. La cantidad de antioxidantes añadido se mantuvo constante en todos los casos: 0,1% en peso. Como se puede observar en la tabla, para cada polímero se usaron los dos tipos de ADC mencionados y en dos concentraciones deferentes, 1 y 2%.

Tabla 5.4. Formulaciones empleadas en la fabricación de las espumas de PP.

Polipropileno	Agente espumante	Cantidad de agente espumante (% en masa)	Formulación
PP Daploy WB 130 HMS (PB)	Porofor MC-1 (P)	1	PB1P
		2	PB2P
	Unicell D-200 (U)	1	PB1U
		2	PB2U
PP 200 CA-13 (PC)	Porofor MC-1 (P)	1	PC1P
		2	PC2P
	Unicell D-200 (U)	1	PC1U
		2	PC2U
PPH 4070 (PH)	Porofor MC-1 (P)	1	PH1P
	Unicell D-200 (U)	1	PH1U
		2	PH2U

El proceso de producción de estas espumas, basado en espumado libre, se muestra de modo esquemático en la Figura 5.1.

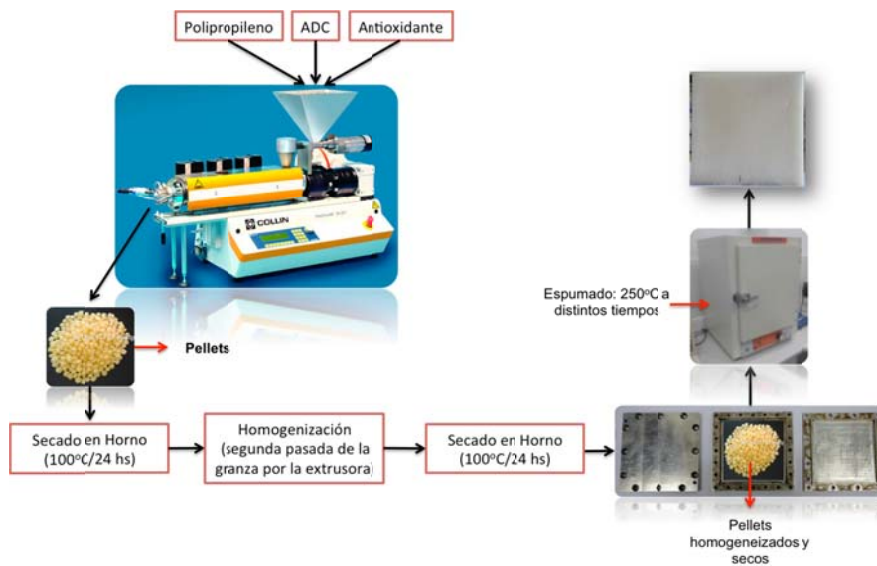


Figura 5.1. Esquema de producción de las espumas de polipropileno.

El proceso de mezcla de los diferentes componentes se realizó en una extrusora de doble husillo modelo ZK 25T, Dr Collin que se compone de cinco zonas de calentamiento como la que se muestra en la Figura 5.2.

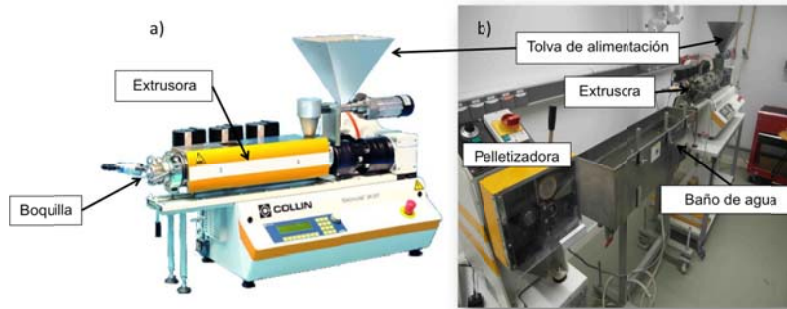


Figura 5.2. Extrusora utilizada en el proceso de mezcla de los materiales de partida. (a) Extrusora. (b) Equipo de extrusión completo.

El perfil de temperaturas utilizado fue 135-140-145-150-155°C. Las temperaturas son lo suficientemente altas como para fundir el polipropileno y al mismo tiempo dispersar eficazmente las partículas de ADC sin descomponerse durante el proceso. La velocidad de los husillos se fijó en 60 rpm. El proceso de enfriamiento a la salida de la extrusora se realizó en un baño de agua y el filamento obtenido finalmente se cortó en forma de pellets. La mezcla obtenida, una vez secada en horno, se pasó de nuevo a través de la extrusora con los mismos parámetros de producción con el objetivo de obtener una dispersión lo más homogénea posible del agente espumante. Tras esta segunda pasada por la extrusora se secó la granza de nuevo en un horno a 100°C durante cerca de 24 horas antes de proceder al proceso de espumado.

El proceso de espumado se llevó a cabo bajo presión atmosférica dentro de un horno de convección *J.P. Selecta*. Se utilizó un molde de aluminio cuadrado para producir paneles espumados con las siguientes dimensiones: 85 (l_1) x 85 (l_2) x 10 (t) mm, donde t representa el espesor del panel. En la Figura 5.3 se muestran algunas fotos de los moldes de aluminio utilizados.

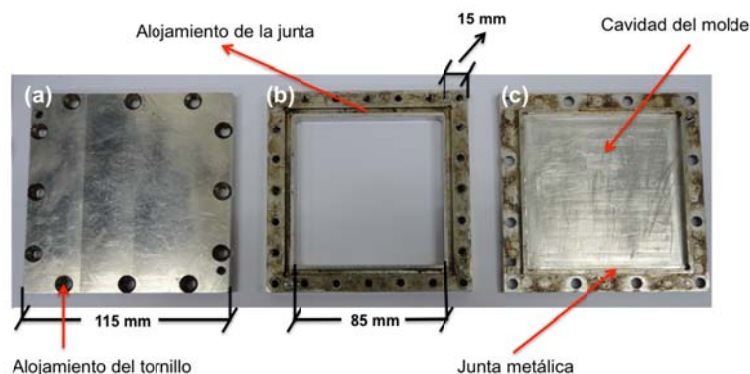


Figura 5.3. Molde de aluminio utilizado en la fabricación de los paneles de polipropileno. (a) Tapa superior. (b) Cuerpo del molde. (c) Tapa inferior.

Se produjeron dos tipos de paneles espumados en función del grado de expansión volumétrica (ER), parámetro que se define como la relación entre la densidad del sólido y la de la espuma ($ER = \rho_s/\rho_f$). Los grados de expansión teóricos establecidos fueron 3 y 4,5. En función de los mismos,

de la densidad del material sólido y del volumen de la cavidad del molde se ajusta la cantidad de pellets necesaria a introducir en el molde.

Uno de los grados de expansión establecido fue 3 y el otro 4,5. Los distintos grados de expansión se han alcanzado pesando la cantidad de pellets sólidos introducidos en el molde al comienzo del proceso.

En la Figura 5.4 se muestra de forma esquemática una explicación teórica del proceso de espumado, el cual se ha dividido en diferentes períodos de tiempo (t_x). En primer lugar, el molde con los pellets en su interior, todos ellos a temperatura ambiente, se introduce en la cámara del horno (previamente precalentada a 250°C) y apoyado sobre una de las 4 caras de menor área (t_0). La temperatura del horno se mantuvo constante durante todo el proceso de espumado. De este modo, la temperatura de los pellets se eleva en primer lugar, hasta la temperatura de fusión del polímero (t_1). La temperatura del material sigue aumentando hasta que tiene lugar la descomposición del agente espumante (t_2). En este momento, parte del gas generado se disuelve en el PP fundido y otra parte forma celdas en los lugares de nucleación preferente, tales como partículas del agente espumante. El polímero fundido expande entre t_2 y t_3 (t_2-t_3) debido a la difusión del gas disuelto inicialmente en la masa fundida del polímero y el gas generado por el agente espumante al interior de las celdas, lo que las hace crecer por el aumento de presión interna. El polímero fundido llena completamente la cavidad del molde (t_3) y este permanece lleno con la espuma fundida en su interior durante un cierto periodo de tiempo. Por último, el molde se sumerge en un depósito de agua, donde la estructura celular se estabiliza por enfriamiento del polímero fundido por debajo de su temperatura de cristalización.

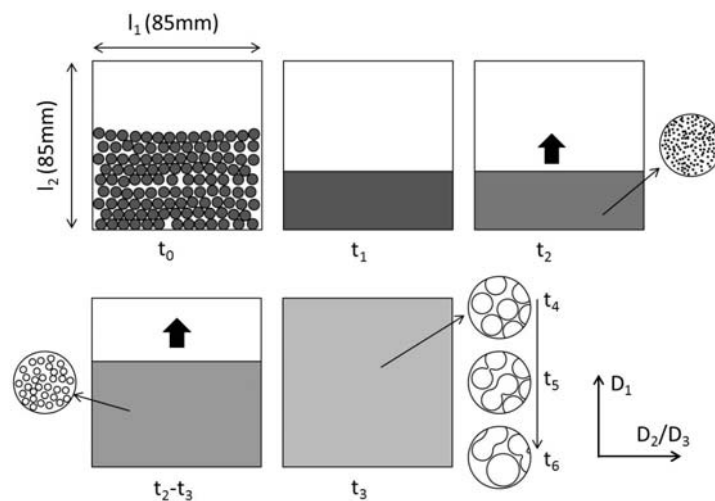


Figura 5.4. Evolución del proceso de espumado.

En total, se han producido seis espumas para cada formulación: tres espumas con un grado de expansión $ER = 4,5$ (densidad a $0,2 \text{ g/cm}^3$) y en tres tiempos diferentes: t_4 , t_5 y t_6 y tres espumas con un grado de expansión $ER = 3$ ($0,3 \text{ g/cm}^3$) y a los mismos tiempos de espumado. Los tiempos de espumado se han seleccionado teniendo en cuenta que todos ellos deben ser mayor que t_3 (el momento en el que el polímero llena el molde) y que $t_6 > t_5 > t_4$ con el objetivo de caracterizar

la evolución temporal de la estructura celular de la espuma a la misma densidad una vez que esta ha llenado el molde.

En la Figura 5.5 se muestra fotografías de las espumas producidas en las cinéticas de espumado para cada tipo de polímero. En el caso de las espumas que llenan completamente el molde la densidad relativa es de 0,3.

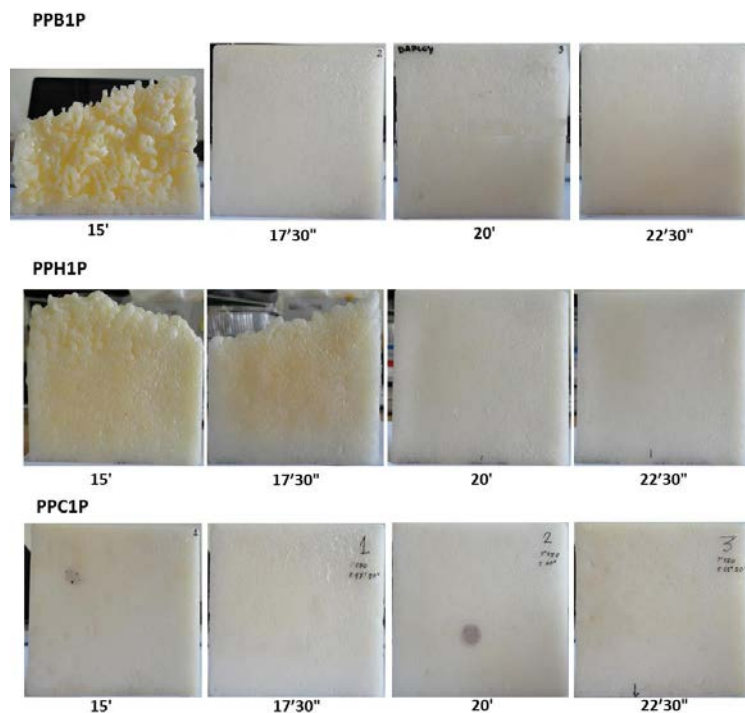


Figura 5.5. Cinéticas de espumación para los polímeros PB, PH y PC. Las muestras se extraerán del horno en diferentes tiempos: 15, 17,5; 20 y 22,5 minutos.

Los tiempos seleccionados, t_4 , t_5 y t_6 fueron 17,5, 20 y 22,5 minutos, respectivamente, a excepción del PH porque este polímero en 17,5 minutos no llenó completamente el molde, como se muestra en la Figura 5.5. Por tanto en este caso, se produjeron solo dos espumas a 20 y 22,5 min. Una posible razón por la cual el PH no llena el molde a 17,5 minutos podría ser que su viscosidad en estado fundido fuese mayor que la de los otros dos polímeros utilizados en este estudio (PB y PC). Una alta viscosidad del polímero puede dar lugar a velocidades de expansión más bajas debido a que el crecimiento de las celdas es restringido por el polímero circundante. Esto es claro si la comparativa se realiza únicamente con el polímero PC ya que su MFI es claramente mayor (Tabla 5.1) y por lo tanto su viscosidad menor. Sin embargo, no es tan claro en el caso de los polímeros PB y PH ya que sus MFI son muy parecidos. Para poder determinar las diferencias reales en viscosidad entre estos dos polímeros, se han realizado medidas de viscosidad de cizalla, las cuales se muestran en la sección 7.2.1. Los resultados obtenidos permiten corroborar que el polímero PH es el que presenta una mayor viscosidad y por tanto, su proceso de expansión es más lento.

Como se muestra también en la Figura 5.5, también se realizaron pruebas de espumado en 15 minutos para todos los polímeros (aunque solamente se analizaron espumas en los tiempos

especificados anteriormente). En el caso del PB y PH los polímeros no llenaron el molde, sin embargo este tiempo es suficiente para que el PC sí que lo haga (Figura 5.5) lo cual es lógico teniendo en cuenta su baja viscosidad en fundido (MFI=13).

En el diagrama esquemático de la Figura 5.4 se representa de manera simplificada el polímero en el instante t_1 como una masa viscosa continua. Sin embargo, existen trabajos en la literatura ^[1] que muestran una realidad diferente porque el polímero tras su fusión (en este caso polietileno) forma una masa viscosa con poros intersticiales. La formación de estos poros proviene del proceso de mezclado entre el polímero y el agente espumante ya que ambos se mezclaron en forma de polvo. Tras la fusión del polímero el aire atrapado entre las partículas se mantiene debido a la alta viscosidad del polímero, dando lugar a la porosidad antes mencionada. Esta porosidad intersticial podría desempeñar un papel importante en el proceso de espumado ya que los poros formados podrían actuar como sitios preferentes de nucleación para los gases generados por la descomposición del agente espumante. En esta tesis, el proceso de mezcla polímero/agente espumante es diferente porque las partículas de azodicarbonamida se dispersan en el polímero en estado fundido. Sin embargo, la mezcla sólida finalmente obtenida se introduce en el molde de espumado en forma de pellets, por lo que el aire existente entre ellos también forma poros tras la fusión del polímero. En la Figura 5.5 se puede observar como en las espumas fabricadas en 15 minutos todavía se diferencian los pellets y todavía existe una cierta porosidad intersticial entre ellos (salvo en la espuma de PC que llenó completamente el molde en 15 minutos).

5.2.2 Espumas de caucho natural vulcanizadas

Durante este trabajo se han producido tres tipos de espumas de caucho natural reticulado con la misma densidad pero con estructuras celulares con diferentes ratios de anisotropía. Para ello se ha utilizado una estrategia de fabricación basada en la utilización de precursores sólidos con diferente geometría. La razón por la cual se obtienen anisotropías variadas a la misma densidad se explica con más detalle en la sección 7.3.1.1. La terminología empleada para denominarlas es NRFA (espuma de caucho natural de alta **A**nisotropía), NRFM (espuma de caucho natural de anisotropía **M**edia) y NRFI (espuma de caucho natural **I**sotrópica).

El proceso de producción de estas espumas, basado en un espumado libre, consiste en tres etapas. En la Figura 5.6 se muestra de modo esquemático cada una de las etapas de producción de este proceso.

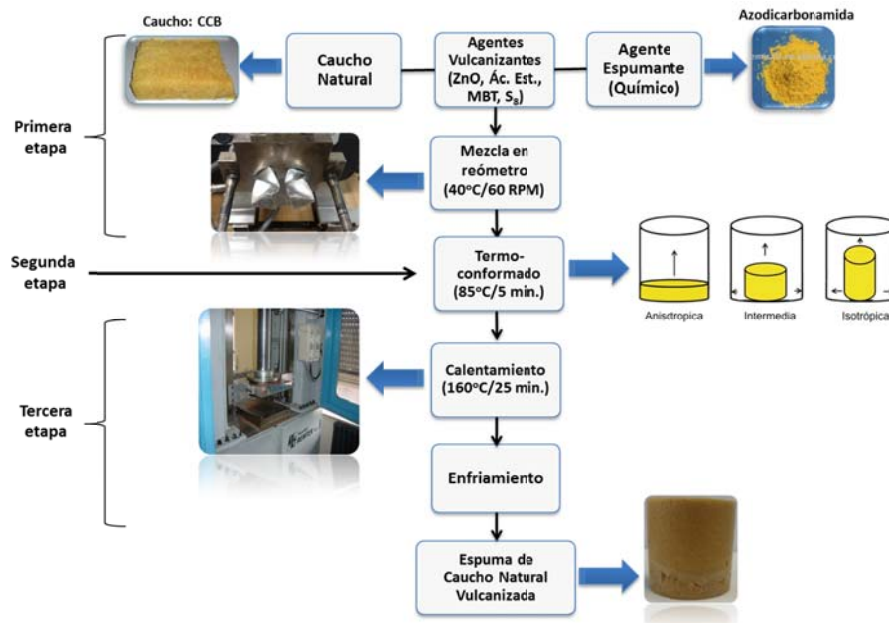


Figura 5.6. Esquema de producción de las espumas de caucho natural anisotrópicas.

En la primera etapa, se mezclan las materias primas en la proporción citada en la Tabla 5.2 en un mezclador interno *Haake* modelo *Rheodrive 5000*. Se utilizó una temperatura de mezclado de 40°C y una velocidad de los husillos de 60 rpm. La temperatura de mezcla establecida fue lo suficientemente baja como para evitar la reticulación prematura del polímero y la descomposición del agente espumante.

En segundo lugar, las mezclas producidas se termoconformaron en una prensa de platos calientes para obtener precursores sólidos. La temperatura empleada fue de 85°C, y el tiempo empleado de 5 minutos. Se fabricaron tres tipos de precursores sólidos cilíndricos del mismo peso (7 g), pero con diferentes dimensiones. Las dimensiones del precursor sólido NRFA son: 10 mm de altura y 31 mm de diámetro. El precursor sólido NRFM tiene 17,8 mm de altura y 23,2 mm de diámetro y el precursor sólido NRFI 24,7 mm de altura y 19,7 mm de diámetro, como se puede ver en la Figura 5.7.

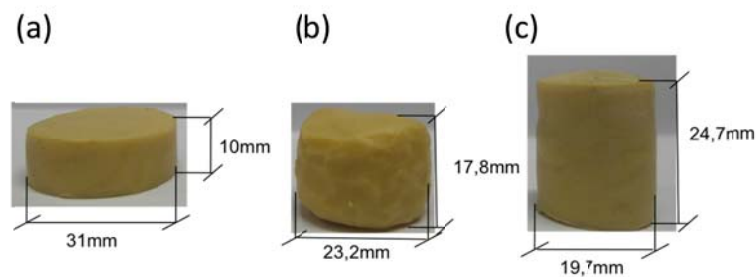


Figura 5.7. Precursores sólidos utilizados en la fabricación de las espumas de caucho natural. (a) NRFA. (b) NRFM y (c) NRFI.

A continuación, los precursores sólidos obtenidos se colocaron en un molde de acero inoxidable cilíndrico (Figura 5.8) de diámetro 32 mm y altura 32 mm para llevar a cabo la etapa de espumado final en la que se producen la reticulación y la expansión del polímero. El proceso de

transferencia térmica necesario para reticular el polímero y descomponer el agente espumante se llevó a cabo en una prensa de platos calientes en donde el molde se sitúa entre los platos de la misma, los cuales se encuentran a una temperatura de 160°C. En ningún caso se aplica presión sobre el material (únicamente sobre el molde), siendo la única función de los platos de la prensa la de transmitir el calor necesario para el proceso de espumado. Después de 25 minutos, se retiró el molde de la prensa, se enfrió en agua y finalmente se extrajo la espuma resultante.

Debido a que se utilizaron precursores con distintas dimensiones pero con la misma masa (7g) y a que el volumen de la cavidad del molde es constante ($25,7 \text{ cm}^3$) la densidad teórica (masa precursor sólido/volumen cavidad del molde) de los tres tipos de espumas de caucho natural producidas es de $0,27 \text{ g/cm}^3$. Por tanto, teniendo en cuenta que la densidad del caucho natural sólido es $0,93 \text{ g/cm}^3$, la densidad relativa correspondiente de las espumas es 0,29. En la Figura 5.8 se muestra la terminología que se ha utilizado a lo largo del trabajo con el objetivo de identificar la dirección de expansión (D_1) y las direcciones perpendiculares a la de expansión (D_2 y D_3). Debido a la forma cilíndrica del molde, las direcciones D_2 y D_3 son equivalentes por lo que la caracterización de la estructura celular que se va a llevar a cabo se ha centrado únicamente en un plano paralelo a la dirección de expansión, D_1 .

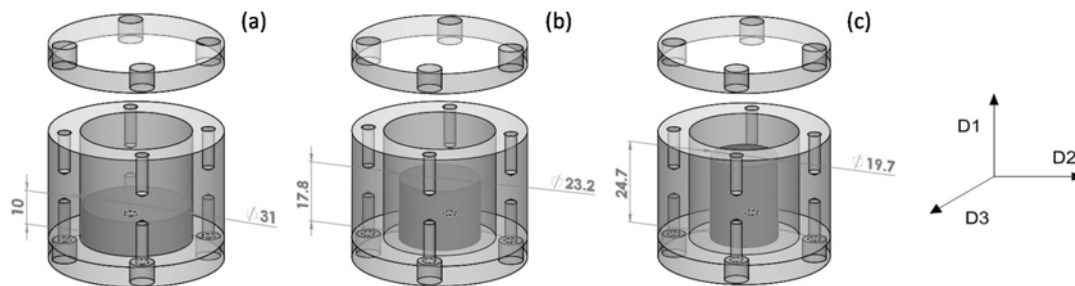


Figura 5.8. Molde y precursores sólidos empleados. (a) NRFA. (b) NRFM. (c) NRFI.

Durante el desarrollo de la tesis tuvieron que realizarse estudios para optimizar la masa de precursor sólido empleada con el objetivo de obtener estructuras celulares homogéneas en la mayor parte del volumen de la espuma. Esto es debido al pequeño tamaño del molde y por tanto de la espuma, lo que ocasiona que una parte importante de la estructura se deforme en los bordes. Cuando se utilizaron precursores sólidos con una masa superior a 7g la parte superior de la espuma presentaba una estructura diferente a la que presentaba la región central, caracterizada por celdas aplastadas y elongadas en la dirección perpendicular a la de expansión (D_1). Esta deformación de la estructura se producía porque la masa de precursor sólido empleada era ligeramente superior a la óptima (7g) y por tanto tras el llenado del molde, el polímero seguía expandiéndose y deformando la estructura de la espuma en la parte superior como se muestra en la Figura 5.9. De este modo, se hicieron varias pruebas variando la masa introducida hasta llegar a una cantidad que llenaba el molde y al mismo tiempo tocaba lo mínimo posible su parte superior, generando una estructura más homogénea que la anterior

(Figura 5.10). En cualquier caso, cabe destacar que para los análisis tanto de la estructura celular como mecánicos fueran extraídas muestras de la región central de cada material, para en lo posible, evitar los bordes de las mismas y por tanto, posibles variaciones de la estructura ocasionadas en esta región. En este caso se pudo utilizar para la caracterización cerca de 70% de muestra.

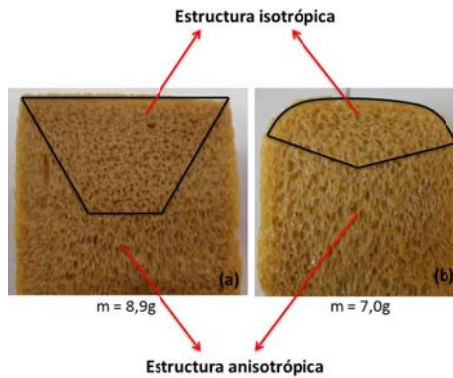


Figura 5.9. Muestras con estructura no homogénea producidas con una masa superior a la teórica (a) y muestra optima producida con menos masa y con una estructura más homogénea (b).

A partir del ajuste de la masa del precursor sólido y del empleo de precursores de distintas dimensiones con geometría cilíndrica ha sido posible la fabricación de espumas de caucho natural con la misma densidad relativa ($\rho_r \approx 0,3$) y distintos ratios de anisotropía como se muestra en la Figura 5.10.

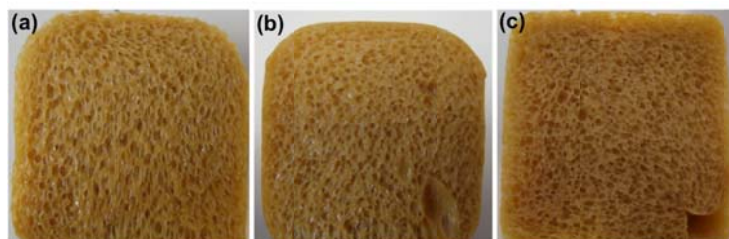


Figura 5.10. Espumas de caucho natural producidas. (a) NRFA, (b) NRFM y (c) NRFI.

5.2.3 Espumas de caucho natural reticuladas con irradiación

En esta parte del trabajo se fabricaron espumas de caucho natural reticuladas con distintas dosis de irradiación de electrones y para cada dosis aplicada se realizaron cinéticas de espumado (espumadas fabricadas en diferentes tiempos). Como se comentó anteriormente (sección 1.3) el objetivo del trabajo es evaluar y cuantificar como la dosis empleada y el grado de reticulación alcanzado afecta a la capacidad de expansión del polímero y a la estructura celular de las espumas. El proceso de espumado del caucho natural reticulado se llevó a cabo mediante descomposición térmica de un agente espumante químico. La Figura 5.11 muestra una representación esquemática del proceso de producción de las espumas de caucho natural reticuladas por irradiación de electrones.

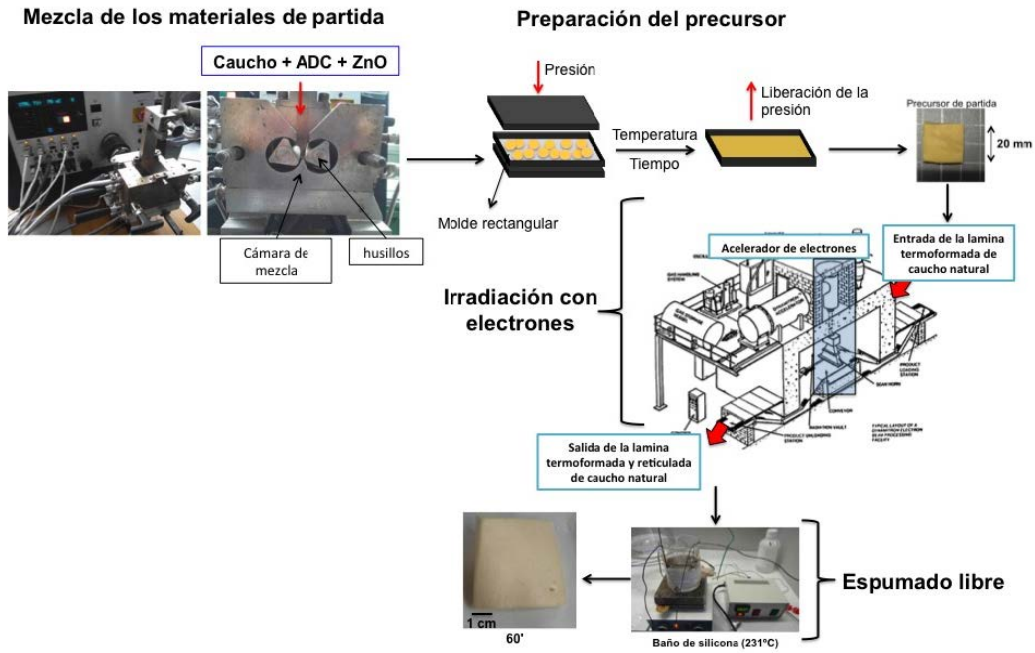


Figura 5.11. Esquema de producción de las espumas de caucho reticuladas por irradiación de electrones.

En primer lugar, se fabricaron las formulaciones correspondientes que constan de caucho natural tipo crepe claro brasileño, agente espumante (10 phr de ADC) y un activador de la ADC (ZnO 0,25 phr). Las mezclas se realizaron en un mezclador interno *Haake* modelo *Rheodrive 5000* a 60°C y a una velocidad de los husillos de 60 rpm. Una vez obtenida una mezcla homogénea, se realiza un proceso de termoconformado de la misma en una prensa a 80°C y bajo una presión de 10 MPa durante 5 minutos con el objetivo de obtener precursores en forma de láminas rectangulares de aproximadamente 2 mm de espesor cuyas dimensiones completas se muestran en la Figura 5.12.

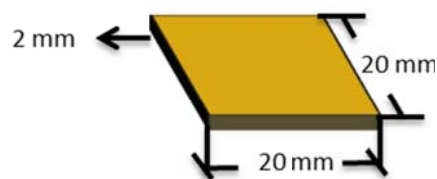
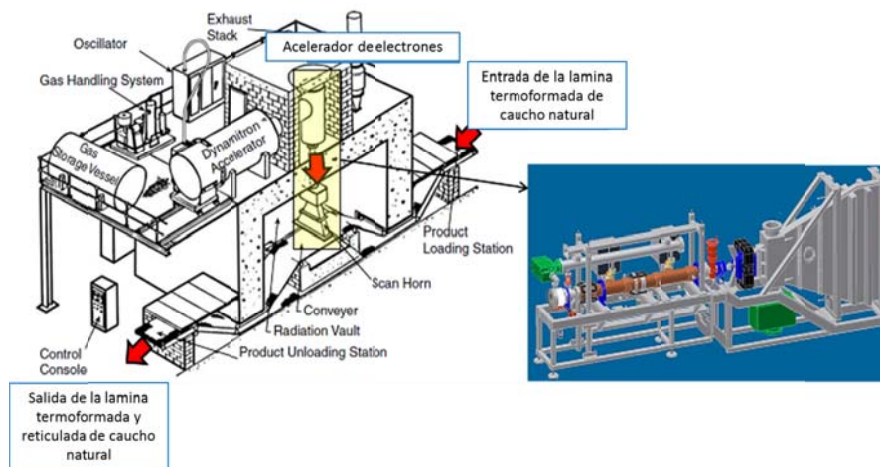


Figura 5.12. Dimensiones del precursor utilizado para la fabricación de las espumas de caucho natural irradiadas.

La lámina producida en la etapa anterior fue sometida a irradiación de electrones en un equipo que pertenece a la empresa *Mevion Technology SL* localizado en la ciudad de Ólvega (Soria). La energía empleada fue de 10 MeV, la potencia de 40 kW, la intensidad de aproximadamente 4 mA y la frecuencia de 500 Hz. El equipo está constituido por un sistema de esterillas transportadoras, las cuales introducen el material en una cámara que se encuentra aislada del resto de la nave por paredes de cemento (Figura 5.13). Para la irradiación de las planchas de caucho natural con ADC y sin ADC se ha utilizado un acelerador de electrones de tipo directo, ya que es el más indicado para la reticulación de polímeros y además presenta rendimientos cercanos al 60%. En un determinado punto en su recorrido por la esterilla, las láminas de

caucho pasan por debajo del acelerador de electrones, siendo sometidas al haz y generándose la reticulación del polímero. Al final del proceso de irradiación se obtuvieron láminas de caucho natural con ADC y reticuladas con distintas dosis de irradiación. Las dosis de irradiación empleadas fueron de: 50 kGy, 75 kGy, 100 kGy, 125 kGy y 150 kGy.

Además de las láminas de caucho natural con ADC, se han producido también planchas de caucho natural sin agente espumante con el objetivo de evaluar la influencia de la irradiación en el caucho natural puro. El proceso de termoconformado empleado para la fabricación de estas planchas así como las condiciones de irradiación fueron las mismas que se utilizaron para el caucho natural con ADC.



5.13. Esquema de un típico equipo de irradiación de electrones y diseño 3D de un acelerador de electrones vertical ^[2].

Finalmente, las láminas de caucho natural con ADC fueran sometidas al proceso de espumado. En este caso se optó por un proceso de espumado libre (al igual que en los otros dos trabajos incluidos en esta tesis, secciones 5.2.1 y 5.2.2) pero sin la utilización de moldes. Para este proceso, se empleó un sistema de espumado compuesto por un baño de silicona calentado a alta temperatura como el que se muestra en la Figura 5.14 y donde se sumerge la muestra para producir su expansión. Se empleó silicona debido a que es un líquido viscoso que evapora a altas temperaturas ($\approx 260^{\circ}\text{C}$) y por tanto es posible realizar el proceso de espumado a temperaturas superiores a la de descomposición del agente espumante. Además, la transferencia térmica es mucho más rápida que si el calentamiento se produjese mediante prensas u hornos de convección. La energía térmica necesaria para producir el calentamiento del baño térmico fue suministrada por una resistencia que rodea el vaso de precipitados que contiene la silicona líquida y por un calefactor inferior. La temperatura del baño se mantuvo constante (231°C), gracias a la utilización de termopares y un controlador de temperatura. Además, en el sistema se introdujo un agitador magnético para lograr una mayor homogeneidad térmica en todo el volumen del vaso de precipitados. Para cada dosis de irradiación se realizaron cinéticas de espumado en los tiempos: 30, 37, 45, 53, 60, 75 y 90 segundos. Es decir la muestra permanece en el baño de silicona un tiempo determinado y es extraída y refrigerada en agua para estabilizar la estructura celular.

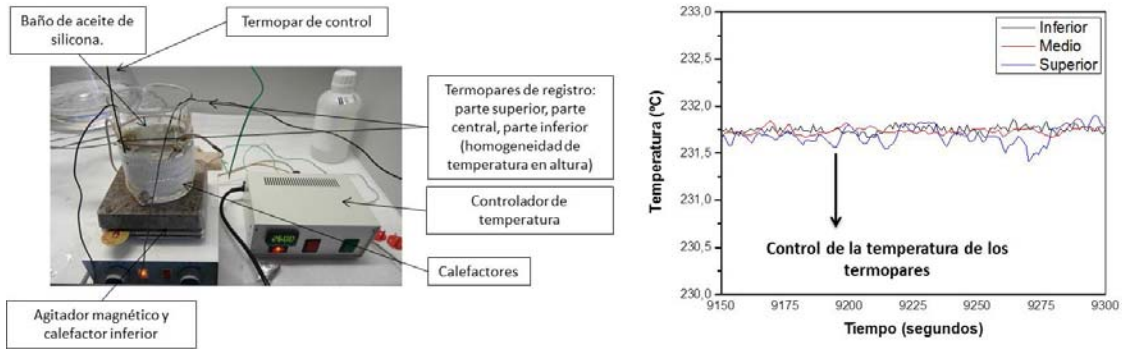


Figura 5.14. Sistema utilizado en el proceso de espumado libre de los precursores irradiados.

La Figura 5.15 presenta un ejemplo de una de las cinéticas de espumado realizada sobre una muestra de caucho natural irradiada a 50 kGy y con un contenido de 10 phr de ADC. Se puede observar que el grado de expansión del polímero aumenta con el tiempo de espumado. Sin embargo, a partir de 60 segundos el grado de expansión se mantiene constante. Se observa también como a bajos tiempo la espumación solo se produce en los laterales de la muestra lo que provoca que esta finalmente se deforme, mientras que según avanza el tiempo de espumado se produce una expansión más homogénea en todo el volumen da la muestra.

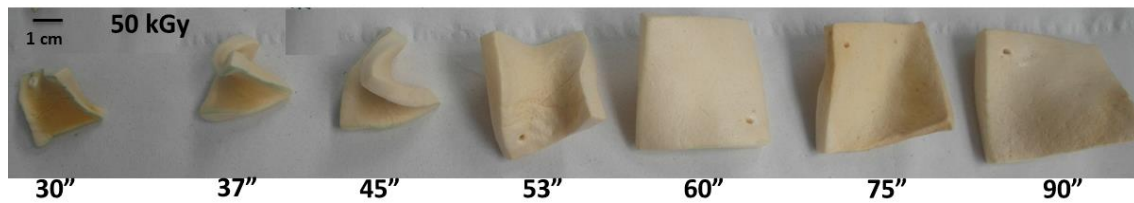


Figura 5.15. Ejemplo de una cinética de espumado de una muestra irradiada a 50 kGy.

5.3 Referencias

- [1] Emami, M.; Takacs, E.; Thompson, M.R.; Vlachopoulos, J. Visual Studies of Model Foam Development for Rotational Molding Processes. *Advances in Polymer Technology*. v.32, p.809-821. 2012.
- [2] Jiri George Drobny. Radiation Technology for Polymers, 2ed. Taylor & Francis, United States of America, 2010.

CAPÍTULO 6:
TECNICAS EXPERIMENTALES

Índice

6.1 Introducción	144
6.2 Análisis térmico	144
6.2.1 Caracterización térmica de los polipropilenos.....	144
6.2.2 Caracterización térmica de los agentes espumantes	145
6.2.3 Caracterización térmica de las láminas de caucho irradiadas	146
6.3 Comportamiento reológico	146
6.3.1 Viscosidad extensional.....	147
6.3.2 Viscosidad de cizalla.....	148
6.4 Estructura celular	148
6.4.1 Preparación de las muestras de polipropileno	148
6.4.2 Preparación de las muestras de caucho natural.....	149
6.4.3 Determinación del tamaño de celda, anisotropía, distribución de tamaños celdas y densidad celular.....	151
6.4.4 Contenido de celda abierta.....	153
6.5 Densidad	154
6.6 Propiedades mecánicas	154
6.7 Grado de reticulación	155
6.8 Referencias	157

6.1 Introducción

En este apartado se describen con detalle los métodos de caracterización que se han empleado para caracterizar algunas de las materias primas utilizadas en este trabajo así como las espumas fabricadas a partir de las mismas. Los métodos de caracterización se dividen en análisis térmico, estructural, mecánico y determinación del grado de reticulación. En la Tabla 6.1 se recogen las técnicas empleadas así como las normas empleadas.

Tabla 6.1. Tipo de caracterización y normas empleadas.

Tipo de caracterización	Equipo/Técnica	Norma	Sección
Análisis térmico	DSC modelo <i>Mettler DSC822e</i>	-EN ISO 11357-3 (T_m , T_c y X_c) -EN 728 (OIT)	7.2.1, 7.3.2.1
	TGA/SDTA 861	-	
Viscosidad extensional	-Reómetro de esfuerzo controlado modelo <i>AR 2000 EX</i> de <i>TA Instruments</i> -Accesorio <i>SER2</i> de <i>Xpansion Instruments</i> .	-	7.2.1
Viscosidad de cizalla	Reómetro de esfuerzo controlado <i>AR 2000 EX</i> de <i>TA Instruments</i>	-	7.2.1
Análisis de imagen de la estructura celular	SEM <i>Jeol JSM-820</i>	-	7.2.2, 7.3.1.1
	ESEM (<i>QUANTA 200 FEG</i>)		7.3.2.4
Contenido de celda abierta	-Picnómetro de gas modelo <i>AccuPyc II 1340</i> <i>Micromeritics</i>	ASTM D6226-10	7.2.2, 7.3.1.1
Densidad	Método geométrico	ASTM D1622-08	7.2.2, 7.3.1.1, 7.3.2.3
Propiedades mecánicas	<i>DMA-7</i> , <i>Perkin-Elmer</i>	-	7.3.1.2
Grado de reticulación	Enlaces cruzados/Ecuación de Flory-Renner	-	7.3.2.2

6.2 Análisis térmico

En este apartado se describen los métodos de caracterización térmica (basados en DSC y TGA) que se han utilizado para caracterizar los polipropilenos empleados con distinta arquitectura molecular, los agentes espumantes empleados con distintos tamaños de partícula y las láminas de caucho natural reticuladas con distintas dosis de irradiación.

6.2.1 Caracterización térmica de los polipropilenos

Las propiedades térmicas de los tres tipos de polipropileno empleados (temperaturas de fusión y cristalización y grado de cristalinidad) se obtuvieron mediante un calorímetro diferencial de barrido (DSC) modelo *Mettler DSC822e* que fue previamente calibrado con indio, zinc y n-octano. Para estas medidas se ha elegido el siguiente programa de calentamiento:

- Primer segmento: La temperatura de las muestras se eleva desde -40°C a 250°C a una velocidad de calentamiento de 10°K/min bajo atmósfera de nitrógeno. Con el objetivo de eliminar la historia térmica de los materiales se añadió al final de la rampa de calentamiento un segmento isotérmico a 250°C durante 3 min.
- Segundo segmento: Las muestras se enfriaron desde 250°C hasta -40°C a 20°C/min en atmósfera de nitrógeno.
- Tercer segmento: Las muestras se calentaron de nuevo bajo las mismas condiciones del primer segmento.

Las curvas de DSC obtenidas mediante estos programas de calentamiento permiten extraer parámetros térmicos de los distintos polipropilenos empleados (temperatura de fusión, temperatura de cristalización y grado de cristalinidad) que pueden ser importantes a la hora de determinar la estabilidad en estado fundido de las espumas fabricadas a partir de los mismos. En la sección 7.2.1 se explica con más detalle cómo se extraen estos parámetros de las curvas de DSC y como relacionarlos con el proceso de espumado y con las estructuras celulares finalmente obtenidas.

El mismo equipo que se empleó para realizar las medidas de temperatura de fusión, cristalización e índice de cristalinidad, se empleó para realizar medidas de OIT (tiempo de inducción a la oxidación), las cuales permiten cuantificar la estabilidad de un polímero en estado fundido durante procesos térmicos a altas temperaturas, como en un proceso de espumado mediante agentes químicos, en los que se puede producir su degradación por reacciones oxidativas. Esta medida se realizó a temperatura constante (temperatura de espumado) en una atmósfera de oxígeno similar a la del proceso de espumado. La reacción oxidativa del polímero fundido es exotérmica y el DSC es capaz de registrar este proceso con precisión. La medida se llevó a cabo de acuerdo con la norma europea EN 728. El procedimiento de medida es el siguiente: en primer lugar y bajo una atmósfera de N₂ (50 cm³/min), el polímero se calienta isotérmicamente a 30°C durante 3 minutos. Posteriormente, la temperatura se incrementa hasta 200°C a 20 K/min, manteniéndose después constante durante 2 minutos. Finalmente, la atmósfera se cambia a oxígeno (50 cm³/min) y la temperatura (200°C) se sigue manteniendo constante pero esta vez durante un tiempo más prolongado de 60 minutos, tiempo suficiente para que se pueda producir la reacción exotérmica de oxidación del polímero. El OIT se toma como el *onset* del cambio de entalpía involucrada en este proceso. En la sección 7.2.1 se puede ver con más detalle cómo se obtiene este parámetro en las curvas de calentamiento obtenidas para los tres tipos de polipropilenos estudiados. Se midieron tres muestras de cada tipo de polipropileno para poder determinar este parámetro con la mayor reproducibilidad posible.

6.2.2 Caracterización térmica de los agentes espumantes

Los agentes espumantes empleados basados en azodicarbonamidas con distintos tamaños de partícula también se caracterizaron mediante medidas de DSC. Las medidas se realizaron sobre el material tal cual fue recibido (en forma de polvo). El programa de calentamiento consiste en

este caso en una sola rampa que empieza en 25°C y termina en 300°C subiendo a una velocidad de 10K/min en una atmósfera de N₂ (50 cm³/min). Durante este calentamiento, los agentes espumantes se descomponen completamente en gases y se registra la entalpía intercambiada durante los diferentes procesos de descomposición. La pérdida de peso asociada con la descomposición térmica del agente espumante se midió con un analizador termo gravimétrico modelo TGA/SDTA 861. En este caso las muestras de ADC se calentaron desde 50°C a 650°C a 20°K/min bajo atmósfera de N₂ (60 cm³/min).

El objetivo, en este caso, es analizar si utilizar azodicarbonamidas con distintos tamaños de partícula tiene influencia en las cinéticas de descomposición y en las temperaturas de descomposición de este compuesto. Diferencias notables en estos parámetros podrían afectar a su vez al proceso de espumado y por tanto a las estructuras celulares obtenidas. En la sección 7.2.1 se comenta con más detalle cómo se caracterizan las curvas de TGA obtenidas así como las diferencias encontradas entre los materiales.

6.2.3 Caracterización térmica de las láminas de caucho irradiadas

Las láminas de caucho natural reticuladas con distintos grados de irradiación sin agente espumante y con agente espumante (10 phr) se caracterizaron por medio de medidas de DSC con el mismo calorímetro diferencial de barrido que se empleó para realizar las medidas de los polipropilenos y de las azodicarbonamidas. El programa consistió en un calentamiento desde -100 a 260°C a una velocidad de 10K/min en una atmósfera de N₂ (50 cm³/min). Mediante este análisis se ha registrado la entalpía intercambiada durante la transición vítrea del caucho natural y la entalpía de la reacción de descomposición del agente espumante. La pérdida de peso asociada a la descomposición térmica de las láminas con y sin agente espumante se midió con el mismo analizador termo gravimétrico utilizado para los análisis de los agentes espumantes. En este caso, se ha realizado un programa de calentamiento desde 50°C a 850°C a 20K/min bajo atmósfera de N₂ (60 cm³/min).

El objetivo principal de esta caracterización es evaluar posibles cambios en las propiedades térmicas del caucho natural (temperatura de transición vítrea y temperatura de degradación) tras el proceso de irradiación, el cual presumiblemente ha producido cambios en la morfología y estructura del polímero por inducir una reticulación de las cadenas poliméricas. Además, se evaluarán del mismo modo posibles cambios en las cinéticas de descomposición de la azodicarbonamida por el proceso de irradiación. Los resultados principales obtenidos con esta caracterización se comentarán en la sección 7.3.2.1.

6.3 Comportamiento reológico

La viscosidad del polímero en estado fundido es uno de los parámetros más importantes a la hora de determinar la capacidad del mismo para soportar las elevadas presiones del gas a las que es sometido durante el proceso de espumado y por tanto, a su capacidad para alcanzar elevados ratios de expansión y obtener espumas de baja densidad.

6.3.1 Viscosidad extensional

El polímero en estado fundido que se encuentra en las paredes de las celdas es sometido a deformaciones biaxiales durante el proceso de crecimiento de las mismas, las cuales se pueden cuantificar de forma muy eficiente mediante medidas de deformación uniaxial. Estas medidas se realizan mediante un equipo como el que se muestra en la Figura 6.1 y que permiten obtener medidas de la viscosidad extensional del polímero. El equipo utilizado concretamente en este trabajo es un reómetro de esfuerzo controlado modelo AR 2000 EX de TA Instruments (Figura 6.1a) con un accesorio para determinar la viscosidad extensional modelo SER2 de Xpansion Instruments. (Figura 6.1b).

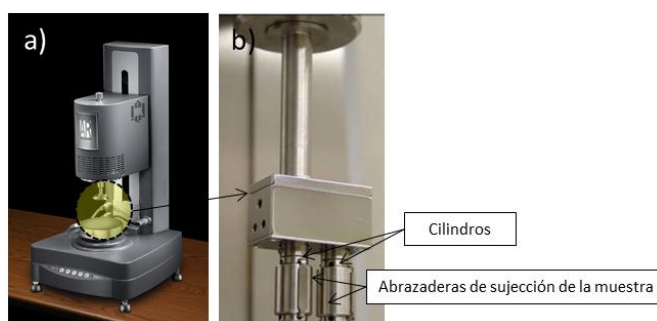


Figura 6.1. (a) Reómetro de esfuerzo controlado modelo AR 200 EX de TA Instruments. (b) Accesorio de viscosidad extensional modelo SER 2 de Xpansion Instruments.

Para realizar la medida se utilizan láminas rectangulares de cada uno de los polímeros (20x10x0,5 mm), que se termoconforman previamente en una prensa de platos calientes a 220°C bajo una presión de 21,8 bares. Las láminas se sujetan mediante unas abrazaderas a los dos cilindros del accesorio de viscosidad extensional (Figura 6.1b), los cuales durante el ensayo giran alrededor de su propio eje en sentidos opuestos. Estos cilindros se encuentran dentro de la cámara de un horno que se calienta hasta una temperatura de 200°C en el caso de los polipropilenos PH y PB. En el caso del PC (polipropileno copolímero), la cámara se calentó hasta únicamente 180°C debido a su alto MFI (13) que hace que la medida a 200°C sea muy difícil debido a la baja viscosidad del polímero a esta temperatura y que se traduce en un goteo de la muestra. Tras la colocación de la muestra se cierra el horno y ésta, una vez fundida es traccionada por el movimiento de rotación de ambos cilindros.

Las medidas de viscosidad extensional se han ejecutado mediante el siguiente programa: en primer lugar y tras sujetar las muestras a los cilindros y producirse su completa fusión, se realiza un pre-estiramiento de la muestra a una velocidad de deformación (*Hencky strain rate*) de $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ durante 10 segundos con el objetivo de compensar la expansión térmica del polímero durante el proceso de fusión. Tras concluir el pre-estiramiento, la muestra se mantuvo durante 60 segundos a la temperatura de medida sin aplicar ninguna tensión, y después de este periodo de relajación se llevó a cabo la medida definitiva. Se realizaron medidas de viscosidad extensional a tres velocidades de deformación (*Hencky strain rate*): 0,1, 0,3 y 1 s^{-1} y alcanzándose en todos los casos la misma deformación máxima (2,8). Finalmente, para evaluar las medidas de viscosidad extensional es necesario conocer la densidad de los polímeros en estado fundido y

concretamente, a la temperatura a la cual se está realizando el experimento. Para el estudio de los polipropilenos se ha usado una densidad en estado fundido a 200°C que se encuentra tabulada y cuyo valor es $750 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [1].

6.3.2 Viscosidad de cizalla

En este trabajo es también importante conocer el comportamiento reológico bajo esfuerzos de cizalla de los polímeros seleccionados con el objetivo de poder determinar con gran precisión su viscosidad. Para ello, se midió la evolución de la viscosidad con el tiempo hasta que se alcanzó un estado estacionario. Esta medida se realizó para diferentes velocidades de cizalla. A continuación, se representó el valor de la viscosidad de cizalla en estado estacionario en función de la velocidad de cizalla. De esta manera es posible obtener la viscosidad del polímero extrapolando a velocidad de cizalla cero. Para realizar estas medidas se utilizó un reómetro de esfuerzo controlado *AR 2000 EX* de *TA Instruments* empleando una geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro y con un espacio entre ellos de 1mm.

Las medidas se realizaron a una temperatura de 200°C y bajo una atmosfera de nitrógeno para evitar que la muestra se degradase durante el experimento. Se emplearon muestras cilíndricas de los polímeros sin agente espumante de 1,5 mm de espesor y 22 mm de diámetro fabricadas mediante termo conformado en una prensa hidráulica a 220°C. Las medidas se realizaron a diferentes velocidades de cizalla comprendidas entre $0,004$ y 1 s^{-1} .

6.4 Estructura celular

En este apartado se describe tanto la preparación de las muestras para la realización del estudio de la estructura celular como los métodos empleados para su caracterización que se basan fundamentalmente en métodos de análisis de imagen y de picnometría de gases.

6.4.1 Preparación de las muestras de polipropileno

El estudio morfológico de la estructura celular se realiza mediante el análisis de imágenes generadas bien sea por SEM, microscopio óptico o cámara fotográfica. La elección del dispositivo para realizar las imágenes depende tanto del tamaño de celda como del tipo de estudio que se desea realizar. Por ejemplo, cuando se necesitan imágenes de alto contraste en las que se pueda apreciar la morfología de las paredes y aristas de las celdas es necesario realizar imágenes de SEM ya que la definición alcanzada es mucho mayor que mediante imágenes de microscopía óptica. El análisis de imagen se realiza mediante un software desarrollado en el grupo de investigación (*Cellmat*) basado en *Image J* [2] en el que se realiza una binarización de las imágenes para aislar cada celda del resto permitiendo de esta manera al software medir parámetros característicos de la estructura celular, tales como el tamaño de celda en 2D (Φ), densidad celular (N_v), anisotropía (R), etc. Estos parámetros se definieron con mas detalle en la sección 3.1.

La estructura celular de las espumas de polipropileno se caracterizó a través de análisis de imágenes obtenidas por una cámara digital de marca Samsung modelo EX1 (10 mega pixels) ya

que el tamaño de celda en estas espumas es lo suficientemente elevado como para que se puedan discernir mediante este tipo de imágenes. Además, se facilita el proceso de caracterización ya que mediante la toma de una única imagen es posible caracterizar un mayor número de celdas y realizar análisis más representativos del total de la espuma. Antes de capturar las imágenes, las espumas se cortaron mediante una cuchilla de afeitar a lo largo del plano (D_2/D_3) como se muestra en la Figura 6.2 en la que D_1 representa la dirección de expansión. La superficie de corte se marcó con tinta usando un marcador permanente de punta fina ya que el contraste obtenido mediante una cámara digital entre cada una de celdas de la estructura celular es muy pobre. De esta manera es posible aislar de manera más eficiente cada una de las celdas y poder realizar un análisis más detallado de la estructura. Por último, se ha realizado la captura de las imágenes como se puede ver en la Figura 6.2b.

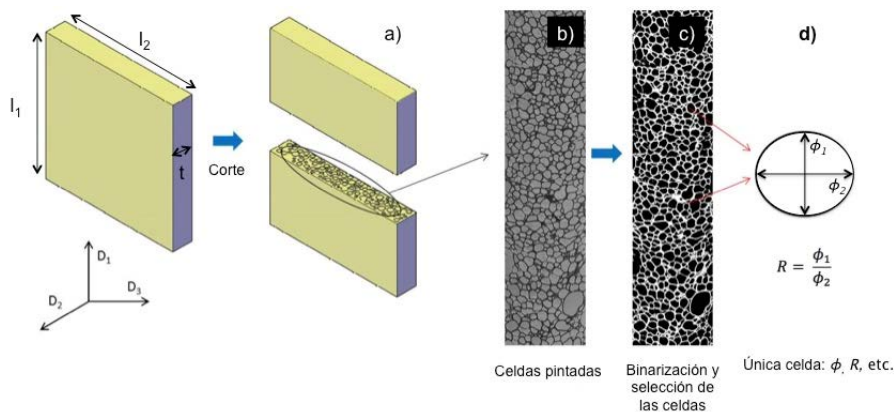


Figura 6.2. (a) Dibujo del panel espumado antes y después de ser cortado. (b) Fotografía tomada por la cámara digital una vez repasadas las paredes de las celdas para facilitar la binarización. (c) Binarización de la imagen. (d) Cada celda se puede caracterizar de forma detallada.

A pesar de que el análisis se realizó sobre imágenes tomadas mediante cámara digital, fue necesario realizar también imágenes de SEM (microscopio electrónico de barrido modelo *Jeol JSM-820*) de las estructuras obtenidas para apreciar con mayor nivel de detalle otros parámetros importantes de la estructura celular como el grado de interconexión entre las celdas, el cual se puede apreciar por agujeros o rupturas en sus paredes. Estas rupturas pasan desapercibidas en las imágenes obtenidas por la cámara.

6.4.2 Preparación de las muestras de caucho natural

En el caso de las espumas de caucho natural, tanto las reticuladas por vulcanización como las reticuladas por irradiación de electrones, la estructura celular se analizó mediante el uso de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM). El principal problema que presentan estas espumas es que son espumas flexibles y por tanto se pueden deformar durante la aplicación del vacío necesario para realizar el ensayo. En el caso de las espumas reticuladas por vulcanización no fue necesario emplear equipos de SEM especiales porque la densidad de las muestras obtenidas es lo suficientemente elevada (alrededor de 300 kg/m^3) como para que no se produzcan deformaciones de las mismas que distorsionen el análisis. Por tanto, en este caso se utilizó el mismo equipo que se empleó para caracterizar las espumas de polipropileno: microscopio electrónico de barrido modelo *Jeol JSM-820*. Para la preparación de las muestras se

realizó un corte con una cuchilla de afeitar sobre la superficie donde se va a realizar la caracterización de la estructura que posteriormente se recubre con una película conductora de oro (*pulverización catódica de oro*), como se muestra en la Figura 6.3. Finalmente se toman imágenes tanto en uno de los planos paralelos a la dirección de expansión (D_1) como en el plano perpendicular a la misma. Por tanto, el principal objetivo de estos análisis es determinar el grado de anisotropía medio de las espumas para poder evaluar cómo afecta este parámetro morfológico al comportamiento mecánico global de las mismas. Los resultados obtenidos en esta caracterización se pueden ver en la sección 7.3.1.1.

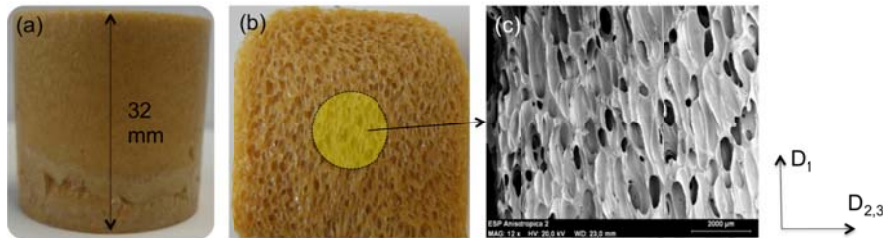


Figura 6.3. (a) Espuma de caucho anisotrópica (NRFA) sin cortar. (b) Corte en un plano paralelo a la dirección de expansión. (c) Imagen de SEM donde se observa la estructura celular.

Por otro lado, algunas de las espumas de caucho natural fabricadas reticuladas mediante irradiación de electrones presentan densidades muy bajas ($\rho \approx 100 \text{ kg/m}^3$), factor que no permite una adecuada caracterización de su estructura celular mediante el equipo de SEM anteriormente empleado ya que la estructura se deforma durante la aplicación del vacío. Por tanto, en este caso se empleó otro equipo de SEM: microscopio electrónico barrido ESEM (*QUANTA 200 FEG*) que permite realizar la toma de imágenes a distintos niveles de vacío o incluso sin la aplicación de vacío. De esta manera fue posible ajustar el nivel de vacío requerido para cada muestra (en función de su densidad) para poder caracterizar su estructura sin que se deformaran. En la imagen de la Figura 6.4 se puede ver como las muestras de caucho en el interior de la cámara del SEM se pueden deformar (hinchado) cuando se aplican altos niveles de vacío (760 Torr) debido a que el gas en el interior de las celdas expande y deforma las mismas. Por lo tanto se ha utilizado un nivel de vacío de 0,7 Torr.

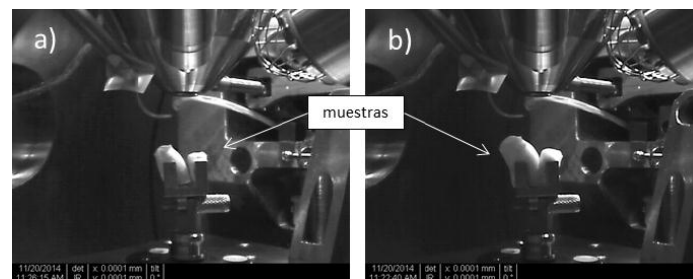


Figura 6.4. Hinchado de las espumas de caucho natural irradiadas con 50 kGy cuando se aplican altos niveles de vacío. (a) 0,7 Torr (b) 760Torr.

En este caso, las muestras se prepararon mediante cortes criogénicos, es decir, tras enfriarlas en N_2 líquido por debajo de su T_g ya que las espumas presentan muy baja densidad y las celdas pueden deformarse durante el proceso de corte con la cuchilla. En el caso de las espumas reticuladas por irradiación de electrones el proceso de expansión es isotrópico (sección 5.2.3),

así que las imágenes fueron tomadas únicamente en uno de los planos que contienen el espesor (t) de las láminas espumadas, como se muestra en la Figura 6.5.

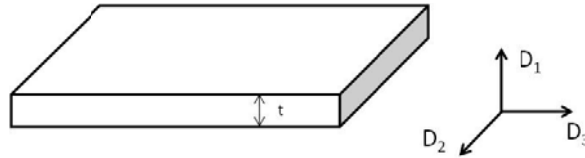


Figura 6.5. Esquema de las láminas producidas por termo conformado e irradiadas donde se observa el espesor de las mismas (t). Las imágenes se tomaron sobre uno de los planos que contiene el espesor.

6.4.3 Determinación del tamaño de celda, anisotropía, distribución del tamaño de las celdas y densidad celular

En todos los trabajos desarrollados en esta tesis se ha realizado una caracterización de la estructura celular en dos dimensiones ya que por las características inherentes del proceso de expansión de estos materiales, es suficiente con determinar parámetros como el tamaño de celda o la anisotropía en un único plano. En la Figura 6.6 se observa la metodología empleada para realizar el análisis de la estructura celular que se llevó a cabo en las espumas de caucho natural vulcanizadas anisotrópicas, aunque esta misma metodología se empleó para el estudio del resto de espumas desarrolladas en esta tesis. En primer lugar se realiza una binarización de la imagen para que los aristas y paredes de las celdas sean blancas y el interior de las celdas negras (Figura 6.6b). De esta manera el programa puede distinguir los pixeles que forman las celdas de una manera más sencilla. A continuación el usuario selecciona las celdas válidas para el análisis (Figura 6.6c) y el programa ejecuta una serie de algoritmos que permite determinar cada uno de los parámetros de la estructura celular que se describen a continuación: tamaño de celda, anisotropía, densidad de celdas, etc.

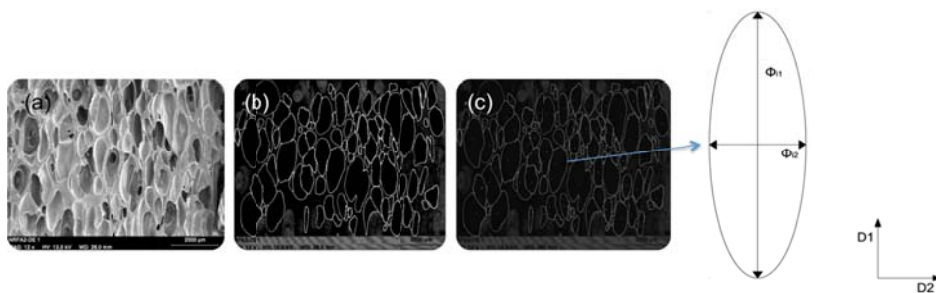


Figura 6.6. (a) Imagen de SEM. (b) Imagen de SEM binarizada. (c) Celdas válidas marcadas para el análisis y dibujo de un elipsoide y su longitud en la dirección de expansión (Φ_1) y en la dirección perpendicular a la de expansión (Φ_2).

En el caso de las espumas de polipropileno, las cuales presentan estructuras celulares isotrópicas, la determinación del tamaño de celda se realizó en el plano perpendicular a la dirección de expansión (D_1) como se observa en la Figura 6.2. En realidad, el proceso de espumado que sufren estas espumas hizo suponer en un principio que las estructuras serían anisótropas porque la expansión tiene lugar en una dirección preferente (D_1) como se muestra en la sección 5.2.1. Sin embargo, la observación de la estructura en uno de los planos paralelos

al de expansión permitió comprobar que no existía orientación preferente de las celdas en esta dirección. Las espumas de caucho reticuladas por irradiación también presentan estructuras isotropas, pero en este caso resulta más claro que en el trabajo anterior ya que el proceso de expansión no se encuentra restringido en ninguna dirección específica (sección 5.2.3). En cualquier caso, la caracterización de la estructura de estas espumas se llevo a cabo para todas las espumas producidas en uno de los planos que determina el espesor de las láminas espumadas como se muestra en la Figura 6.5.

En estos dos trabajos (espumas de polipropileno y espumas de caucho irradiadas) para poder medir el tamaño individual de cada celda en dos dimensiones, el software encuentra el centro de cada una y luego mide su diámetro (t) en ocho ángulos diferentes. Por último, se calcula el diámetro medio de cada celda (Φ_i) como el promedio de estas ocho medidas. De esta manera, las celdas se simplifican como esferas cuya representación en 2D son círculos como el que se muestra en la Figura 6.2. El tamaño de celda promedio de toda la espuma (Φ) es la media de todas las celdas consideradas en la imagen como se muestra en la ecuación 6.1, donde n es el número total de celdas analizadas.

$$\Phi = \frac{\sum_{i=1}^n \Phi_i}{n} \quad (6.1)$$

Sin embargo, en el caso de las espumas de caucho vulcanizadas, la dirección preferente en la que tiene lugar el proceso de espumado y la estabilización de la estructura mediante reticulación por puentes de azufre (vulcanización) permitió obtener estructuras con celdas alargadas en la dirección de expansión. Por tanto, la caracterización de la estructura se llevó a cabo en uno de los planos paralelos que delimita la dirección de expansión (D_1) ya que el diámetro de las celdas en esta dirección es mayor que el diámetro en la dirección perpendicular (D_2). El análisis en un solo plano es suficiente para caracterizar la estructura celular global de la espuma debido al carácter axysimetrico de las celdas (diámetro de la celda en D_2 = diámetro de la celda en D_3).

El tamaño promedio de cada celda en dos dimensiones se expresó como la longitud de la celda en la dirección de expansión (Φ_{i1}) y la longitud de la celda en la dirección perpendicular a la misma (Φ_{i2}) como se muestra en la Figura 6.6 que representa una celda elongada en dos dimensiones (elipsoide). El tamaño de celda unidimensional en las direcciones 1 o 2 ($\Phi_{1,2}$) se calculó mediante la ecuación 6.2 en la que n es el número total de celdas. El tamaño de celda bidimensional (Φ) se expresa como el promedio entre Φ_1 y Φ_2 (ecuación 6.3) y la relación de anisotropía (R) se calculó como la relación entre estos dos valores (ecuación 6.4).

$$\Phi_{1,2} = \frac{\sum_{i=1}^n \Phi_{i1,2}}{n} \quad (6.2)$$

$$\Phi = \frac{\Phi_1 + \Phi_2}{2} \quad (6.3)$$

$$R = \frac{\Phi_1}{\Phi_2} \quad (6.4)$$

En los trabajos de espumas de caucho, tanto vulcanizadas como irradiadas, se han obtenido distribuciones de tamaño de celda de cada una de las espumas y se han calculado parámetros asociadas a las mismas como el coeficiente de asimetría (AC) y la desviación estándar (SD). Estos parámetros se pueden calcular mediante las siguientes ecuaciones 6.5 y 6.6

$$AC = \frac{\sum_i^n (\Phi_i - \Phi)^3}{n(SD)^3} \quad (6.5)$$

$$SD = \frac{\sqrt{\sum_i^n (\Phi_i - \Phi)^2}}{n - 1} \quad (6.6)$$

En el caso concreto del trabajo de espumas de caucho anisotrópicas vulcanizadas, se representa la distribución de tamaños de celda en términos de Φ_1 y Φ_2 .

En todos los casos, la homogeneidad de la distribución del tamaño de celda se expresa de manera más precisa por el parámetro NSD (desviación *standard* normalizada) que es el cociente entre SD y el tamaño de celda, ecuación 6.7.

$$NSD_{1,2} = \frac{SD_{1,2}}{\Phi_{1,2}} \quad (6.7)$$

Por último, la densidad de celdas por centímetro cúbico del material sólido fue calculada a través de la ecuación 6.8. Este cálculo está basado en una aproximación teórica de *Kumar* [3,4].

$$N_o = \frac{N_v}{1 - V_f} \quad (6.8)$$

En esta ecuación V_f es el volumen de la fracción de celdas (porosidad) y N_v es el número de celdas por centímetro cúbico de material espumado. Estos parámetros son calculados mediante las ecuaciones 6.9 y 6.10, respectivamente.

$$V_f = 1 - \frac{\rho_f}{\rho_s} \quad (6.9)$$

$$N_v = \left[\frac{(nM^2)}{A} \right]^{3/2} \quad (6.10)$$

En la ecuación, ρ_f/ρ_s es la densidad relativa del material espumado, n es el número de celdas en la imagen, A es el área de la imagen y M es el factor de magnificación de la micrografía.

6.4.4 Contenido de celda abierta

Las medidas del contenido de celda abierta son importantes para poder entender cuál es la morfología real de las espumas fabricadas y cuál será su comportamiento mecánico. El porcentaje de celda abierta (C) fue medido en un picnómetro de gas modelo *AccuPyc II 1340 Micromeritics* siguiendo la norma ASTM D6226-10. Para estos análisis, se utilizaron muestras

cubicas extraídas de la región central de cada espuma y se empleó la ecuación 6.11 para calcular el contenido de celdas abiertas.

$$C = \frac{V - V_1 - V_s}{V \cdot V_f} \quad (6.11)$$

V representa el volumen geométrico de la muestra, V_1 es el volumen medido por el picnómetro de gas y V_s es el volumen de celdas en la superficie que están abiertas debido al corte realizado en la muestra. Estas celdas por tanto, no se deben tener en cuenta en la medida final y por tanto se tienen que sustraer de la ecuación mediante este término. En el caso de las espumas de caucho natural vulcanizadas, V_s fue medido teniendo en cuenta el tamaño de celda de la muestra en dos direcciones (Φ_1 y Φ_2) tal y como se describe en la norma ASTM D2856-94. Esta misma norma describe otro procedimiento basado en el corte de la muestra en tres planos y que se aplica para el trabajo de espumas de polipropileno. Por último, V_f es la porosidad de la muestra que fue previamente descrita en la ecuación 6.9.

El volumen ocupado por las celdas superficiales (V_s) ha sido calculado mediante la ecuación 6.12.

$$V_s = \frac{A \cdot t}{1,14} \quad (6.12)$$

donde A es el área de la muestra y el parámetro t (*average cell chord length*) se calcula teniendo en cuenta el diámetro de cada celda (d), como se muestra en la ecuación 6.13.

$$t = \frac{d}{1,623} \quad (6.13)$$

6.5 Densidad

Las medidas de densidad de las muestras espumadas se realizó por el método geométrico; es decir dividiendo el peso de cada muestra entre su volumen. Se ha seguido la norma ASTM D1622-08.

6.6 Propiedades mecánicas

Las estructuras anisotrópicas que se obtienen con las espumas de caucho vulcanizadas permite analizar el comportamiento mecánico de las mismas en dos direcciones y comparar sus propiedades con las propiedades predichas por modelos teóricos que simplifican este tipo de estructuras mediante la utilización de celdas con geometrías sencillas. Estos modelos se describieron con detalle en la sección 3.4. Por tanto, se realizaron ensayos de compresión estáticos en dos direcciones: D_1 y D_2 como se muestra en la Figura 6.7. Las curvas de esfuerzo-deformación resultantes de estos ensayos se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando un equipo de análisis dinámico-mecánico modelo *DMA-7*, *Perkin-Elmer* con una capacidad de carga de hasta 2,7 N. La velocidad de aplicación de la carga fue constante durante todo el ensayo: 500 mN/mm. Se han realizado medidas en muestras con forma de cubo (10x10x10 mm) que fueron también utilizadas para las medidas de contenido de celda abierta. Se realizaron medidas sobre

tres muestras de cada tipo de espuma con el objetivo de obtener resultados más precisos. El ensayo se realizó hasta alcanzar la mínima carga que permite el equipo.

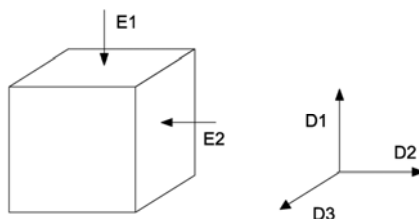


Figura 6.7. Espumas cargadas en dos direcciones (D_1 y D_2).

La caracterización mecánica se limitó a la región elástica por lo que únicamente se utilizó el módulo de compresión como parámetro descriptor del comportamiento mecánico de las espumas producidas. El módulo de compresión elástico para las medidas en las direcciones E_1 y E_2 fue calculado como la pendiente de la región lineal-elástica de la curva esfuerzo-deformación obtenida.

6.7 Grado de reticulación

El grado de reticulación de las espumas reticuladas por irradiación fue determinado a partir del cálculo de la densidad de enlaces cruzados (ν) mediante la ecuación de *Flory-Rhener* ^[5,6]:

$$\nu = - \frac{\ln(1 - \nu_{2m}) + \nu_{2m} + \chi_{12}\nu_{2m}^2}{V_1 \left(\nu_{2m}^{\frac{1}{3}} - \frac{\nu_{2m}}{2} \right)} \quad (6.14)$$

donde, χ_{12} es el parámetro de interacción polímero-disolvente (o parámetro de *Flory*) y que generalmente se adopta como 0,42; V_1 es el volumen molar del disolvente (ecuación 6.15) y ν_{2m} es la fracción de volumen de caucho en el material hinchado que se obtiene tras el proceso de inmersión en el disolvente (ecuación 6.16), determinada a partir del aumento de peso producido tras su hinchamiento, proceso que se explica posteriormente.

$$V_1 = \frac{MM_{disolvente}}{\rho_{disolvente}} \quad (6.15)$$

$$\nu_{2m} = \frac{V_{caucho}}{V_{disolvente} + V_{caucho}} = \frac{\frac{m_{caucho}}{\rho_{caucho}}}{\frac{m_{disolvente}}{\rho_{disolvente}} + \frac{m_{caucho}}{\rho_{caucho}}} \quad (6.16)$$

En estas ecuaciones $MM_{disolvente}$ representa la masa molar del disolvente (92 g/mol), $\rho_{disolvente}$ es la densidad del tolueno (0,862 g/cm³) y ρ_{caucho} es la densidad del caucho natural (0,93 g/cm³). V_{caucho} , m_{caucho} y $V_{disolvente}$, $m_{disolvente}$ son el volumen y la masa del caucho natural y la masa y volumen del disolvente, respectivamente.

El método experimental consiste en pesar aproximadamente 0,25g ± 0,05 de la muestra reticulada. A continuación, se transfiere la muestra a un frasco donde se añade tolueno hasta

cubrirla completamente. Posteriormente, los frascos son cerrados para evitar la evaporación del disolvente y se almacenan durante un período de 24 horas (tiempo suficiente para que la masa de polímero no reticulada sea disuelta). Tras este periodo de tiempo, se retira la muestra del disolvente y se seca su superficie con papel absorbente. El disolvente absorbido por la muestra se evapora lentamente con el tiempo y por tanto se produce una reducción gradual de su peso, el cual se registra mediante una balanza analítica durante tres minutos a intervalos de 30 seg. A partir de las masas registradas se genera una gráfica de tiempo vs masa que presenta una tendencia suficiente como para extrapolarla a tiempo=0 (momento en el que retiras la muestra del disolvente) obteniéndose de esta manera el valor de masa hinchada final (masa de caucho + masa de tolueno). A partir de ese valor y del valor de la masa inicial de caucho, se puede calcular la fracción de volumen de caucho en la forma hinchada (v_{2m}) y con este dato la densidad de enlaces cruzados (ν).

6.8 Referencias

- [1] J. E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd Edition. Springer Science, 2007.
- [2] Pinto, J.; Solórzano, E.; Rodríguez-Perez, M.A.; De Saja, J.A. Characterization of the cellular structure based on user-interactive image analyses procedures. *Journal of Cellular Plastics*. v.49, p.555-575, 2013.
- [3] Kumar V. Process synthesis for manufacturing microcellular thermoplastic parts. PhD. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 1988.
- [4] Weller, J.E.; Kumar, V. Solid-state microcellular polycarbonate foams. I. The steady-state process space using subcritical carbon dioxide. *Polymer Engineering & Science*. v.50, p.2160–2169, 2010.
- [5] Flory, P.J.; Rehner Jr, J. Statistical mechanics of cross linked polymer networks II. Swelling. *The Journal of Chemical Physics*. v.11, p.521-526, 1943.
- [6] Manaila, E.; Craciun, G.; Stelescu, M.D.; Ighigeanu, D.; Fikai, M. Radiation vulcanization of natural rubber with polyfunctional monomers. *Polymer Bulletin*. v.71, p.57–82, 2014.

CAPÍTULO 7:
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Índice

7.1 Introducción	162
7.2 Espumas de polipropileno	163
7.2.1 Caracterización de las materias primas	163
7.2.2 Caracterización de los materiales celulares.....	172
7.2.2.1 Efecto del tipo de polipropileno.....	173
7.2.2.2 Efecto de la cantidad de agente espumante.....	180
7.2.2.3 Efecto del tipo de agente espumante	182
7.2.3 Conclusiones	184
7.3 Espumas de caucho natural	187
7.3.1 Espumas de caucho natural reticuladas químicamente (espumas anisotrópicas)	187
7.3.1.1 Estructura celular	188
7.3.1.2 Análisis de propiedades mecánicas en función del ratio de anisotropía	193
7.3.1.3 Evaluación de las propiedades teniendo en cuenta los modelos de celda cúbica, rectangular y celda en base tetracaidecaedro.....	195
7.3.1.4 Conclusiones	200
7.3.2 Espumas de caucho natural reticuladas físicamente: Irradiación con electrones.....	202
7.3.2.1 Estudio de las propiedades térmicas (TG y DSC).....	203
7.3.2.2 Análisis de la densidad de reticulación	209
7.3.2.3 Estudio del grado de expansión	210
7.3.2.4 Análisis de la estructura celular	214
7.3.2.5 Conclusiones	227
7.4 Referencias	229

7.1 Introducción

Este capítulo se ha dividido en dos apartados principales debido a la utilización de dos matrices poliméricas con distintas estructuras y propiedades. Por un lado, se utiliza polipropileno (sección 7.2) que es un polímero termoplástico caracterizado por una estructura molecular lineal y por tanto por sus pobres propiedades para aplicaciones de espumado. Por otro lado se emplea caucho natural (sección 7.3) que es un polímero elastomérico amorfo reticulable y más fácilmente espumable.

En el caso de utilizar polipropileno se ha desarrollado un único trabajo aunque con múltiples variantes debido al empleo de distintos grados de polipropilenos con diferentes arquitecturas poliméricas y de agentes espumantes con distintos tamaños de partícula. En el caso del caucho natural se han realizado dos trabajos cuya principal diferencia es el empleo de sistemas de reticulación distintos. En el trabajo presentado en la sección 7.3.1 se reticula el caucho natural mediante un proceso químico muy conocido como es la vulcanización mientras que en el trabajo presentado en la sección 7.3.2 se utiliza un proceso de reticulación basado en la irradiación con electrones de alta energía.

Aunque hay grandes diferencias entre ellos, todos los trabajos tienen en común desarrollar estrategias de control de la estructura celular. En cuanto a las espumas de PP, mediante el control sobre los mecanismos de degeneración de la estructura celular (sección 7.2). En el caso de las espumas de caucho vulcanizada, mediante el control sobre el proceso de crecimiento de las celdas (sección 7.3.1) y finalmente, en el caso de las espumas de caucho irradiadas con electrones de alta energía, mediante el control sobre el proceso de reticulación (sección 7.3.2). En la Figura 7.1 se observan cada una de las estrategias empleadas en cada trabajo para controlar la estructura celular.

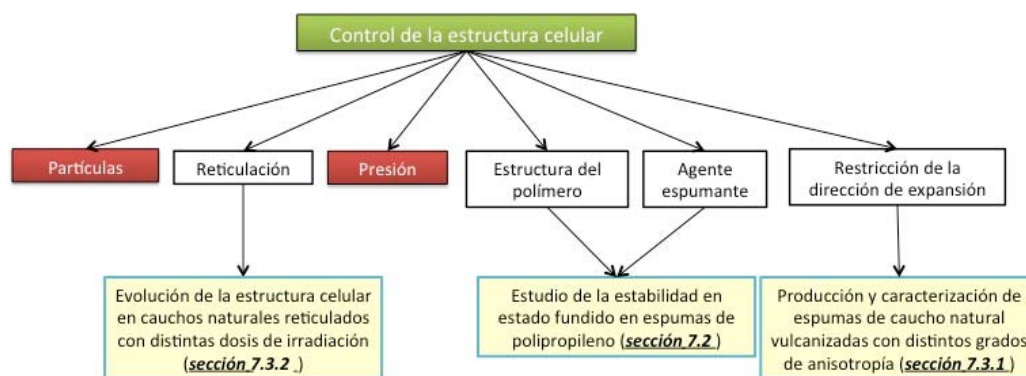


Figura 7.1. Representación del esquema para este trabajo.

A continuación se comentan los resultados obtenidos en cada uno de los trabajos desarrollados en esta tesis. Al final de cada sección se pueden encontrar las conclusiones generales obtenidas para cada uno.

7.2 Espumas de polipropileno

En este apartado se describen los principales resultados obtenidos con el trabajo basado en espumas de polipropileno, el cual se divide en dos tipos de análisis: antes del proceso de espumado (caracterización de los sólidos precursores) y después del proceso de espumado (caracterización de los materiales celulares). El objetivo de este análisis es obtener una serie de parámetros de los distintos tipos de polipropilenos y de los agentes espumantes empleados que se puedan correlacionar con el proceso de espumado y con la evolución de la estructura celular en espumas fabricadas a densidad constante. El análisis de esta relación será clave para entender cuáles son los mecanismos de degeneración de la estructura celular que mayor peso tienen en este tipo de espumas poliméricas producidas a partir de un proceso de espumado libre. El esquema de la Figura 7.2 desarrolla el esquema de la Figura 7.1 pero centrado en algunas de las principales estrategias que se pueden adoptar para controlar la estructura celular de espumas poliméricas termoplásticas como las basadas en polipropileno.

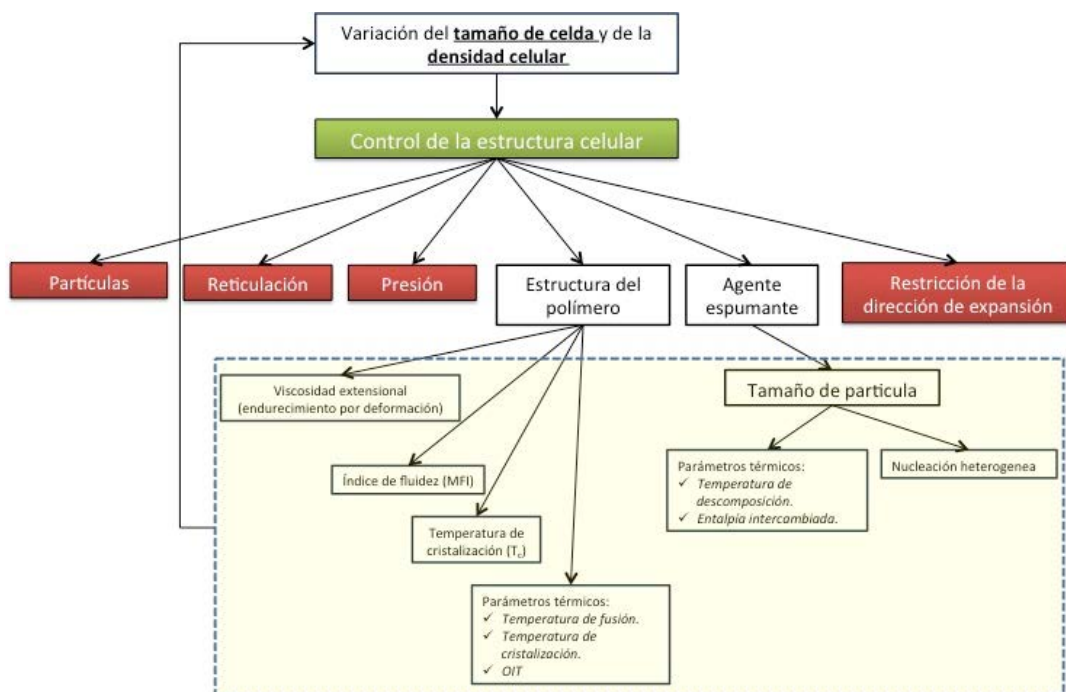


Figura 7.2. Esquema para este trabajo.

La mayor parte de las estrategias ejercen el control en todas las etapas de un proceso de espumado como en la nucleación, en el crecimiento de las celdas y en la estabilización de la estructura. En este trabajo, el estudio se centra en cómo la arquitectura de las cadenas poliméricas y el tipo de agente espumante empleado (en función del tamaño de partícula) afecta a los mecanismos de degeneración de la estructura celular.

7.2.1 Caracterización de las materias primas

Este análisis se centra en la caracterización de determinadas propiedades de las materias primas (polipropilenos y agentes espumantes) que pueden influir en el proceso de espumado.

Concretamente se analizan propiedades térmicas, estructurales, de viscosidad extensional y viscosidad de cizalla.

En primer lugar, se obtuvieron una serie de parámetros térmicos de los polipropilenos empleados a partir de curvas de DSC, de TGA y de ensayos de OIT que se explicaron con más detalle en la sección 6.2.1. Un ejemplo de curva de DSC que se obtuvo en este trabajo se muestra en la Figura 7.3. En este caso solo se muestra el segundo y tercer segmento de la curva de DSC obtenida para el polipropileno ramificado (PB) ya que es suficiente para entender cómo se extraen los distintos parámetros analizados: temperatura de fusión (T_m), temperatura de cristalización (T_c) y grado de cristalinidad (X_c) y que son comunes para los tres polipropilenos empleados.

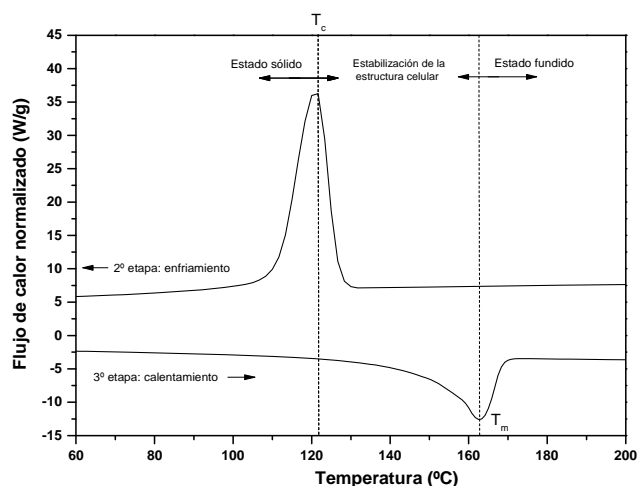


Figure 7.3. Curvas de DSC para el polipropileno ramificado (PB).

La temperatura de fusión (T_m) se define como la temperatura en la que el pico endotérmico del tercer segmento de calentamiento tiene un mínimo. T_m fue tomada en el tercer segmento, en vez de en el primero, porque de esta manera no está influenciada por la historia térmica del polímero. De la misma manera, la temperatura de cristalización (T_c) se tomó como la temperatura en la que el pico exotérmico de la segunda etapa tiene un máximo. La cristalinidad (X_c) se calculó mediante el cociente entre el área bajo la curva del pico de cristalización y el área teórica de un polipropileno 100% cristalino. Este valor se encontró en literatura: 190 J/g ^[1].

Durante el enfriamiento de la espuma y dentro del rango de temperaturas (T_m-T_c) fijado en la Figura 7.3, el polímero sufre una transición desde el estado fundido al estado sólido en el que se estabiliza la estructura celular. Para el proceso de producción empleado en este trabajo la velocidad de enfriamiento juega un papel determinante ya que no se reticula el polímero estabilizar la estructura celular y por tanto se requieren velocidades de enfriamiento lo más altas posibles. Bajas velocidades de enfriamiento podrían implicar mayores degeneraciones de la estructura celular. En este trabajo la velocidad de enfriamiento es la misma para todas las espumas producidas porque se enfriaron en un depósito de agua que se encuentra a la misma temperatura ($\approx 25^\circ\text{C}$). Por esta razón, el parámetro más importante para este análisis es T_c ya que establece el momento en el que la estructura celular se estabiliza por completo.

En la Figura 7.4 se muestran las curvas de DSC en la segunda etapa (enfriamiento) y en la tercera etapa (calentamiento) de los tres polipropilenos empleados.

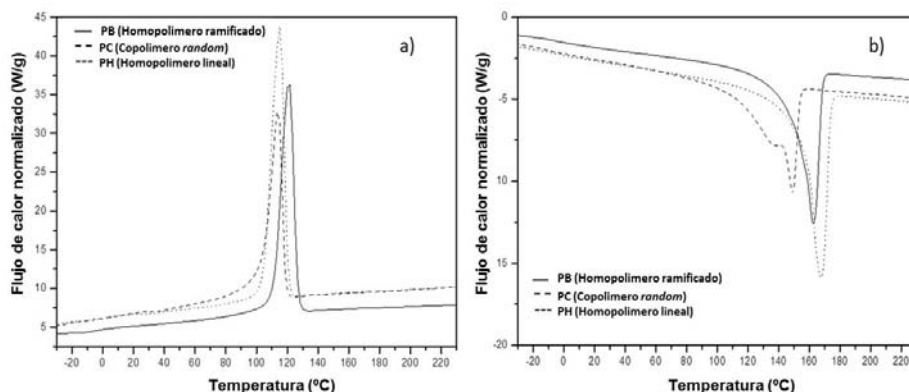


Figura 7.4. Curvas DSC de los tres polipropilenos empleados. (a) Segunda etapa (enfriamiento). (b) Tercera etapa (calentamiento).

En las tres curvas se observa como las formas de los picos de cristalización son muy similares (Figura 7.4a). La única diferencia encontrada es la temperatura a la que se encuentra el máximo (T_c), que es diferente dependiendo del polímero empleado. Por el contrario, las curvas de calentamiento (Figura 7.4b) muestran notables diferencias entre el copolímero *random* (PC) y el resto de polipropilenos, lo que puede que se debe a la presencia de monómeros de etileno en la cadena polimérica ^[2]. Esta curva se caracteriza por presentar dos picos, el primero de los cuales se encuentra aproximadamente en 140°C y corresponde a la fusión de los monómeros de etileno, mientras que el segundo pico, que es el más intenso de los dos se encuentra aproximadamente en 160°C y corresponde a la fusión de los monómeros de propileno.

La Figura 7.5 muestra las curvas de OIT típicas obtenidas para los tres tipos de polipropilenos. Como se explicó en la sección 6.2.1 esta medida permite evaluar la estabilidad térmica del polímero en procesos llevados a cabo a alta temperatura, como es el caso del proceso de espumado realizado en este trabajo, y que pueden conducir a procesos oxidativos de las cadenas poliméricas.

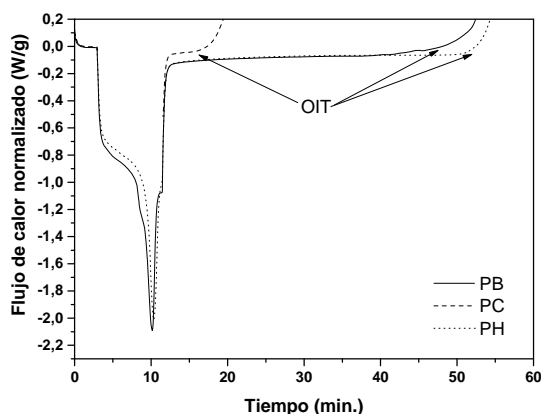


Figura 7.5. Curvas OIT de los tres polipropilenos.

El pico endotérmico que se observa en la parte inicial de la curva corresponde a la fusión de los polímeros (cerca de 10 min.). Más tarde, la entalpía de los polímeros ya fundidos no cambian hasta un punto en el que se eleva abruptamente debido a la reacción exotérmica de oxidación. El tiempo en el que ocurre este cambio se le denomina como tiempo de inducción a la oxidación (OIT).

Todos los parámetros obtenidos a partir de ambas medidas, DSC y OIT, se muestran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Propiedades térmicas de los polipropilenos.

Muestra	T_m (°C)	T_c (°C)	X_c (%)	$T_m - T_c$ (°C)	OIT (min.)
PB	162,3	122,5	46,5	39,8	42,1 ± 2,8
PC	148,5	115,3	38,8	33,2	4,20 ± 1,3
PH	167,1	116,7	51,9	50,4	39,6 ± 2,9

El polímero con la temperatura de fusión más baja (T_m) es el copolímero *random* (PC) debido a la presencia de los monómeros de etileno en la cadena polimérica. Por la misma razón, este polímero presenta la cristalinidad más baja (X_c). Los otros dos polipropilenos presentan valores muy similares entre ellos debido a que su composición química es parecida. Ambos están compuestos exclusivamente de monómeros de propileno. Sin embargo, hay algunas diferencias en relación a la arquitectura de su cadena. PH es un polipropileno lineal, mientras que PB es ramificado. Como las cadenas de polímeros lineales se empaquetan fácilmente en el espacio durante el proceso de cristalización, el grado de cristalinidad y la temperatura de fusión del PH son superiores a las del PB, polímero cuyas cadenas ramificadas presentan más dificultades para ordenarse en el espacio.

El polímero con la T_c más alta es el polipropileno ramificado (PB). Teniendo en cuenta que la velocidad de enfriamiento es la misma para todas las espumas producidas, debería ser por tanto, el primero en el que se produjese la estabilización de la estructura celular. El mayor valor de T_c podría deberse a una aditivación con agentes nucleantes para acelerar su cristalización.

Las diferencias más importantes se encontraron en los valores de OIT. PB y PH muestran resultados muy similares con valores alrededor de 40 min, lo que indica que estos polímeros son muy estables en el estado fundido. Por el contrario el OIT del copolímero *random* (PC) es mucho menor (4,2 min). El proceso de oxidación en polímeros implica una reducción del peso molecular global por escisión de las cadenas poliméricas^[3] y a su vez, una reducción de la viscosidad y de su resistencia en fundido^[4,5]. En este trabajo se utilizaron antioxidantes en todas las formulaciones para evitar la degradación térmica del polímero, pero las medidas de OIT se realizaron con los polímeros vírgenes.

Además de los parámetros térmicos anteriormente citados, se han realizado medidas de viscosidad extensional, con el objetivo de evaluar posibles diferencias entre los comportamientos reológicos de los tres tipos de polipropilenos empleados cuando son sometidos a procesos de extensión uniaxial. El fundamento de estas medidas se explicó con más detalle en la sección 6.3.1. Las medidas de viscosidad extensional obtenidas para cada polímero

se muestran en la Figura 7.6 cuyas gráficas representan la viscosidad extensional en régimen transitorio ($\eta_E^+(t, \dot{\epsilon}_0)$) a tres velocidades de deformación diferentes (*Hencky strain rate*: $\dot{\epsilon}_0$) frente al tiempo. La medida del polímero PC a una velocidad de deformación de $0,1 \text{ s}^{-1}$ no pudo llevarse a cabo debido a su baja viscosidad a la temperatura de medida que producía el goteo de la muestra.

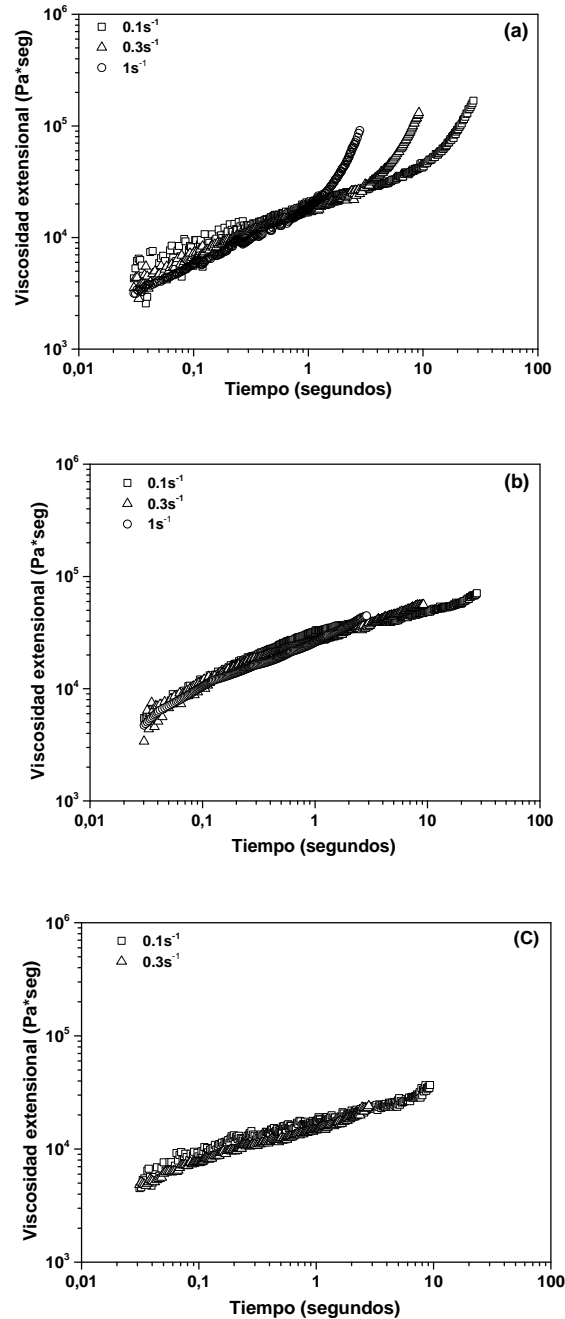


Figura 7.6. Medidas de viscosidad extensional. (a) PB. (b) PH y (c) PC.

En el caso del polipropileno ramificado (PB) la viscosidad comienza a crecer bruscamente a una determinada deformación. Sin embargo, este comportamiento no se observa para los otros dos polímeros. Este fenómeno se llama endurecimiento por deformación (sección 3.5) y se debe al entrelazado de las cadenas del polímero cuando se encuentra fundido y es estirado a altas

deformaciones. Los polímeros ramificados suelen presentar este fenómeno ya que el entrelazado entre cadenas es más fácil debido a la presencia de ramificaciones ^[4-7]. Este comportamiento puede ser cuantificado por el coeficiente de endurecimiento por deformación (*SHC*) como se muestra en la ecuación 7.1, que representa el cociente entre la viscosidad extensional transitoria ($\eta_E^+(t, \dot{\epsilon}_0)$) y la viscosidad extensional transitoria en el régimen viscoelástico lineal ($\eta_{E0}^+(t)$), que a su vez puede determinarse por extrapolación de la parte superpuesta de las curvas para diferentes $\dot{\epsilon}_0$ ^[8]. En este caso, se calculó para una sola velocidad de deformación $\dot{\epsilon}_0$ ($1s^{-1}$) y a una deformación determinada (2,8 seg.). La razón de escoger este valor de $\dot{\epsilon}_0$ es que en trabajos previos encontrados en literatura se determinó que se podría considerar como la velocidad a la que se produce la expansión del polímero durante un proceso de espumado libre ^[9].

$$SHC = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon}_0)}{\eta_{E0}^+(t)} \quad (7.1)$$

El valor de *SHC* para el polipropileno ramificado (PB) es 3,43, mientras que en los otros dos polímeros es aproximadamente 1, lo cual confirma lo que se observa en la Figura 7.6 y es que el PB es el único material que presenta endurecimiento por deformación. Este resultado indicaría que este PP debería poder alcanzar ratios de expansión mayores (densidades más bajas) que PPs lineales convencionales ^[6]. Sin embargo este aspecto no se analiza en este trabajo ya que las espumas se fabricaron a densidad constante con el objetivo de relacionar las características de los polipropilenos empleados con la evolución de la estructura celular durante su degeneración.

Por último se han realizado medidas de viscosidad de cizalla para los polímeros PB y PH. Las medidas han sido realizadas solo para estos dos polímeros porque presentan un MFI (2 y 3, respectivamente) muy parecido y no es posible concluir con seguridad cuál de los dos es más viscoso. Sin embargo, el PC presenta un MFI mucho más alto (13) y no hay duda de que su viscosidad es menor. En la Figura 5.5 se pudo observar que las espumas producidas con el polímero PH requieren más tiempo para poder llenar el molde que las producidas con el polímero PB. Este comportamiento podría estar relacionado con la viscosidad del polímero. Los resultados de las medidas de viscosidad de cizalla de los polímeros PH y PB muestran que existen diferencias entre los comportamientos reológicos de ambos polímeros que podrían justificar el comportamiento observado en la Figura 5.5. Además, el hecho de tener polímeros con diferentes viscosidades de cizalla podría tener un efecto en las estructuras de las espumas producidas a partir de ellos. La Figura 7.7 presenta las medidas de viscosidad de cizalla (η) a diferentes velocidades tanto para el polímero PB como para el PH.

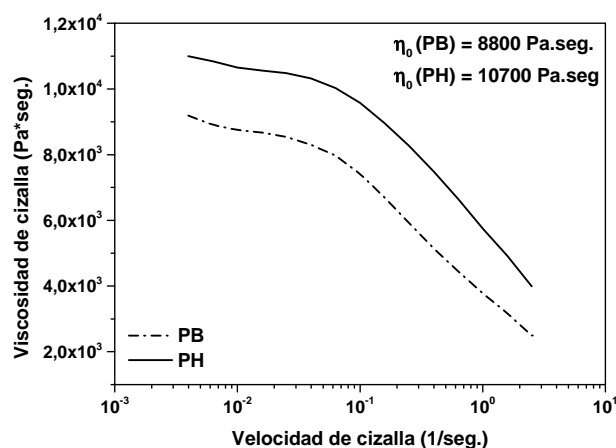


Figura 7.7. Viscosidad de cizalla en función de la velocidad de cizalla para el PB y PH.

Se puede observar que el PH claramente presenta una mayor viscosidad de cizalla que el PB en todo el intervalo de velocidades considerado. Para poder comparar ambos materiales mediante un único valor absoluto se suele considerar el valor de la viscosidad obtenido mediante una extrapolación a una velocidad de cizalla cero. La viscosidad de cizalla a velocidad cero (η_0), como se muestra en la propia Figura 7.7, es mayor para el polímero PH que para el polímero PB. Este resultado justifica el hecho de que el polímero PH tarde más en llenar el molde que los polímeros PC y PB ya que su viscosidad es claramente mayor y por tanto, el proceso de expansión es más lento.

En conclusión, se puede decir que la viscosidad de cizalla es un parámetro que puede influir en la capacidad de expansión de un polímero, ya que polímeros con mayores η_0 tardan más en expandir que polímeros con menores valores de η_0 .

El tamaño de partícula de los agentes espumantes empleados también podría ser usado como un mecanismo de control de la estructura celular en este tipo de procesos de espumado como se puede ver en el esquema de la Figura 7.1. Esto se debe a que las propiedades térmicas características de los agentes espumantes, como son la temperatura de descomposición y el calor liberado en la reacción, pueden modificarse en función del tamaño de partícula. Por tanto, se ha realizado una caracterización térmica de los dos tipos de azodicarbonamida seleccionadas mediante DSC y TGA.

Un ejemplo de curvas de DSC y TG obtenidas para uno de los agentes espumantes empleados en este trabajo se muestra en la Figura 7.8. En la gráfica se representa como se ha extraído los distintos parámetros tanto para el agente espumante *Unicell D200* como para el *Porofor MC-1*. Los parámetros extraídos se representan más adelante en las Tablas 7.2 (DSC) y 7.3 (TG).

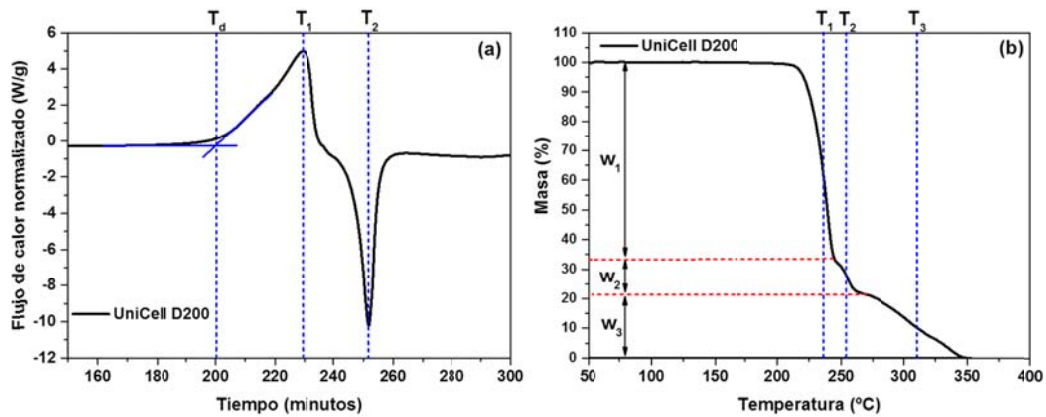


Figura 7.8. (a) Curvas de DSC y (b) Curvas de TGA de los dos agentes de expansión: *Unicell D200* y *Porofo MC-1*.

La Figura 7.9 muestra las curvas de DSC y TGA obtenidas para los dos agentes espumantes empleados en este estudio.

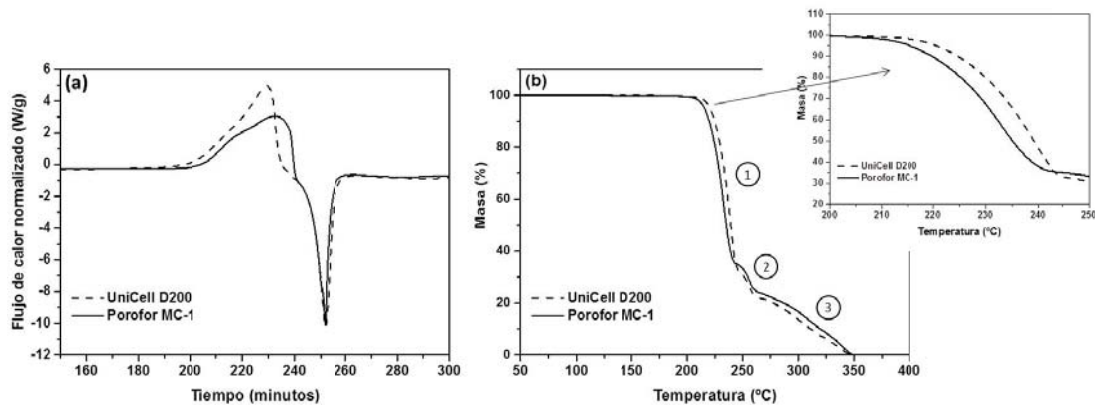


Figura 7.9. (a) Curvas de DSC y (b) Curvas de TGA de los dos agentes espumantes: *Unicell D200* y *Porofo MC-1*.

La forma de las curvas de DSC es muy similar para ambos agentes espumantes. El primer pico corresponde a la reacción de descomposición exotérmica que genera la fase gaseosa y el siguiente pico corresponde a la reacción de descomposición endotérmica de los productos sólidos que se generan después de la primera reacción ^[10]. La Tabla 7.2 muestra los principales parámetros que se pueden extraer a partir de estas curvas de DSC tales como la temperatura de descomposición (T_d), que se toma como el *onset* de la primera reacción, la energía que se libera en la misma (E_1) y la temperatura máxima del pico de descomposición (T_1). La energía se calculó mediante integración del pico y normalización con la masa de la muestra (J/g). Los mismos datos se obtuvieron a partir de la segunda reacción correspondiente a la descomposición de los residuos sólidos (E_2 y T_2).

Tabla 7.2. Parámetros de DSC para los agentes espumantes.

Muestra	T_d (°C)	E_1 (J/g)	T_1 (°C)	E_2 (J/g)	T_2 (°C)
Unicell D200	201,3	678,5	229,8	-339,7	251,1
Porofo M-C1	204,2	510,5	232,9	-291,2	250,9

El tamaño medio de partícula del agente espumante *Unicell D200* es de aproximadamente 2 μm y el de *Porofor M-C1* es de 3,9 μm . El comportamiento esperado para estos agentes espumantes es que al reducirse el tamaño de partícula, se incrementa su área superficial y por tanto, la descomposición del agente espumante debería ser más rápida. En este trabajo, la velocidad de descomposición se midió indirectamente como la anchura del primer pico de la curva de DSC (reacción de descomposición en gases). Para medir esta anchura, el límite de la izquierda se tomó como el *onset* de la descomposición (T_d) mientras que el límite de la derecha, como el punto de inflexión entre el primer y el segundo pico. La diferencia entre ambos valores representa la anchura del pico. Esta anchura es de 31,5°C para *Unicell-D200* mientras que es de 36,2°C para *Porofor MC1*. Por tanto, si consideramos que el proceso de espumado tiene lugar para las mismas condiciones de transferencia térmica, el agente espumante *Unicell-D200* genera la fase gaseosa antes y en un intervalo de temperatura menor que el *Porofor M-C1*. Este resultado concuerda con el razonamiento anterior que supone que una reducción del tamaño de partícula debería implicar una aceleración del proceso de descomposición. Esto se comprueba además observando la cantidad de ADC descompuesto (en %) hasta 250°C (temperatura de espumado) que es de 66,4% para el *Porofor M-C1* y 69,5% para el *Unicell-D200*.

La entalpía intercambiada durante la reacción de descomposición en gases es otro parámetro importante en un proceso de espumado debido a que se trata de una reacción exotérmica y, por tanto, el calor intercambiado debe ser posteriormente retirado de la espuma durante su enfriamiento para poder estabilizar la estructura celular. En este caso, el calor desprendido en la reacción de descomposición de *Unicell D200* (E_1) es claramente superior a la del *Porofor MC1* (E_2). En cuanto a las temperaturas T_1 y T_2 (máximos de cada pico) se puede decir que no hay muchas diferencias entre ambos agentes espumantes.

Las curvas de TGA obtenidas muestran también una gran similitud entre ambos agentes espumantes. La pérdida total de peso de las muestras tiene lugar en tres caídas claramente diferenciadas las cuales se indican en la Figura 7.9b. La primera caída, que representa un 60% de la pérdida total de masa, corresponde a la reacción de descomposición en gases, principalmente N_2 y CO . La segunda caída, mucho más suave que la primera, corresponde a la descomposición de los residuos sólidos tales como *biuretyurazole*. Finalmente, la última caída corresponde a la descomposición de los residuos más estables como el *ácido cianúrico* ^[10]. El porcentaje de pérdida de peso (W_i) de cada caída junto con la temperatura del punto de inflexión (T_i) de las mismas se representan en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3. Parámetros TGA de los agentes espumantes.

Muestra	W_1 (%)	W_2 (%)	W_3 (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)
Unicell D200	64,9	11,1	24,4	235,0	253,8	309,5
Porofor M-C1	67,9	10,2	22,5	240,0	253,2	300,4

Las pérdidas de peso producidas en cada una de las tres caídas son similares para los dos agentes espumantes empleados, al igual que las temperaturas de inflexión de la segunda y tercera caídas. Sin embargo la temperatura de la primera caída es menor para el *Unicell D200*, lo que concuerda con los resultados obtenidos mediante DSC (Tabla 7.2).

7.2.2 Caracterización de los materiales celulares

Tras el proceso de espumado se caracterizaron las estructuras celulares de las espumas obtenidas para verificar la influencia de los parámetros medidos anteriormente (sección 7.2.1). A partir de este estudio se pretende establecer posibles mecanismos de control de la estructura celular en este tipo de procesos. Para ello se observará la evolución de la estructura celular en espumas producidas a la misma densidad, pero en distintos tiempos, a partir de la cuantificación de dos parámetros como son el tamaño promedio de celda y la densidad celular.

Antes de observar cómo evolucionan las estructuras celulares, se muestra en la Figura 7.10 las densidades medidas en cada espuma en función del tiempo de espumado (17,5; 20,0; y 22,5 minutos). La gráfica 7.10.a representa los datos de las espumas producidas con ratio de expansión $ER = 3$ y la gráfica 7.10b representa las espumas producidas con $ER = 4,5$.

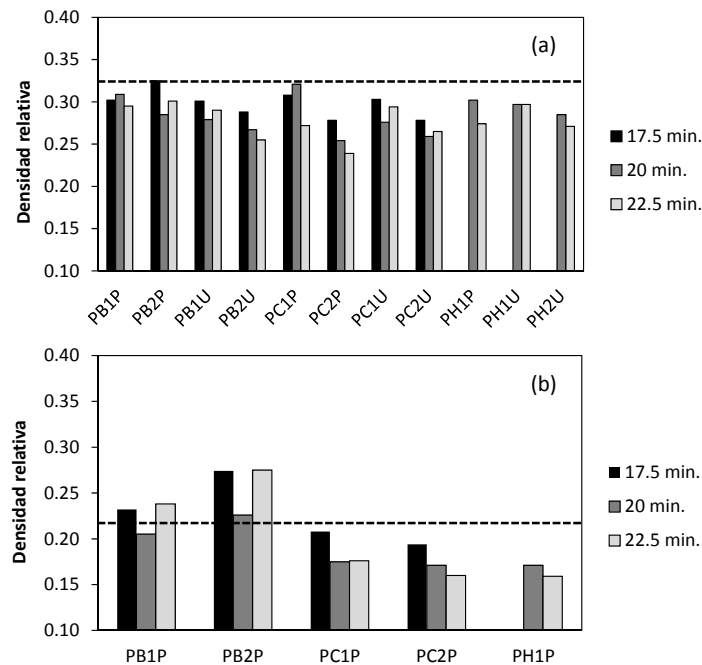


Figura 7.10. Densidades relativas. (a) $ER=3$. (b) $ER=4,5$.

En la Figura 7.10.a se puede ver como todas las densidades medidas son muy similares y por tanto es posible comparar las estructuras celulares sin la influencia del grado de expansión. Sin embargo, todas las medidas son inferiores a la densidad relativa teórica (0,33) esperada (línea de puntos). La misma tendencia se observa en la Figura 7.10b (densidad relativa teórica = 0,22), con excepción de las espumas producidas con PB cuyas densidades son en algunos casos superiores a la teórica. Una posible razón para este resultado es que el polímero fundido tras llenar el molde se escape a través de las paredes con la consiguiente pérdida de material. Otra posible razón podría atribuirse a la difusión de gases desde el interior de las celdas hacia el exterior de la espuma. Sin embargo, la cantidad de agente espumante empleado ($\leq 2\%$ en peso) es lo suficientemente baja como para suponer que las diferencias obtenidas en densidad no son debidas a esta razón. Sin embargo, si el análisis se centra en las espumas producidas en distintos

tiempos se puede observar que la densidad relativa permanece prácticamente constante en los tres tiempos de fabricación para todas las muestras analizadas.

Debido a la gran cantidad de parámetros que intervienen en este estudio, el análisis de la evolución de la estructura celular se dividió en tres secciones: la primera es el efecto del *polipropileno empleado*, la segunda es el efecto de la *concentración de agente espumante* y la tercera es el efecto del *tipo de agente espumante empleado* (tamaño de partícula). Estas comparaciones se llevaron a cabo en los dos grados de expansión (ER) en los que se fabricaron espumas: 3 y 4,5, que es otro factor clave que puede influir en la estructura celular.

7.2.2.1 Efecto del tipo de polipropileno

La Figura 7.11 muestra un ejemplo de la evolución sufrida por la estructura celular en las espumas fabricadas para los tres polipropilenos considerados en este estudio (PB, PC y PH). En estas espumas, la cantidad de agente espumante (1%) y el ratio de expansión (3) se mantuvieron constantes. En la Figura 7.11, w representa el espesor de los paneles espumados (10 mm).

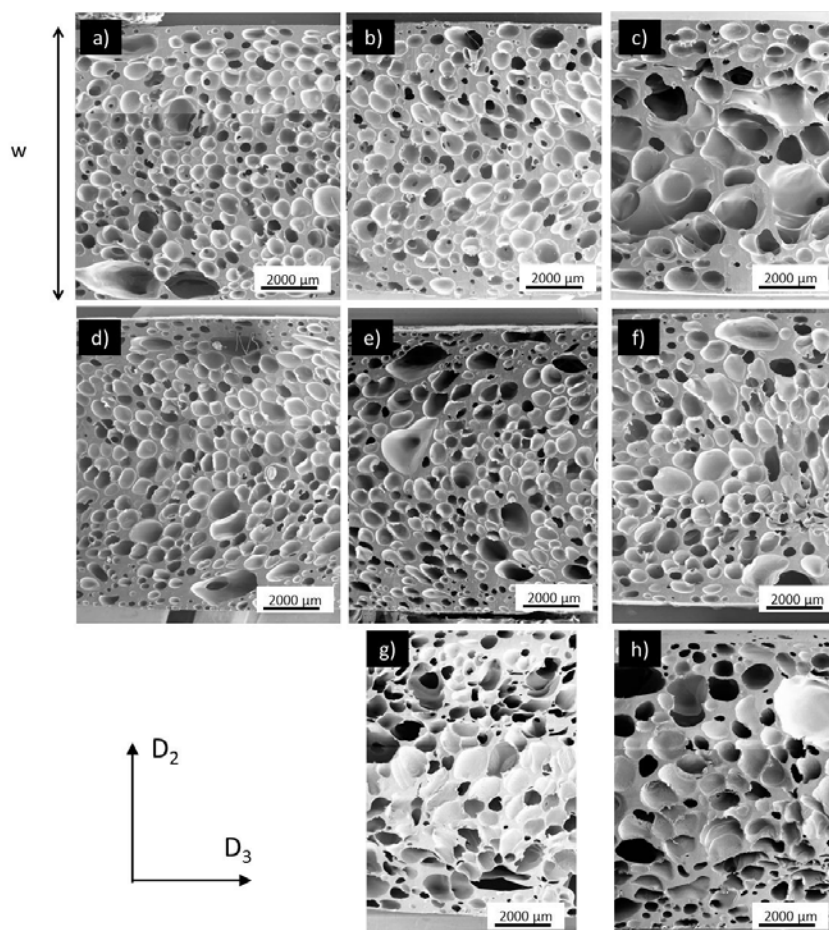


Figura 7.11. Imágenes de SEM para las espumas con $ER=3$ en distintos tiempos (minutos). (a) PC1P 17,5 minutos. (b) PC1P 20 minutos. (c) PC1P 22,5 minutos. (d) PB1P 17,5 minutos. (e) PB1P 20 minutos. (f) PB1P 22,5 minutos. (g) PH1P 17,5 minutos. (h) PH1P 20 minutos.

Se puede observar como las estructuras celulares sufren un proceso degenerativo con el paso del tiempo para todos los polímeros estudiados de tal forma que se produce un aumento del

tamaño de celda. En general, las celdas obtenidas son esféricas y de tamaños significativos (300-1000 μm) en comparación con espumas microcelulares obtenidas por procesos de espumado bajo presión, en los que las tasas de nucleación son más altas y se pueden obtener celdas con tamaños incluso por debajo de 10 micras ^[11]. Otra peculiaridad de estas estructuras es que algunas celdas, generalmente las que están situadas en la parte exterior del panel, se alargan en la dirección D_3 .

Tras la observación de la evolución de estas estructuras se podría decir que el mecanismo de degeneración responsable del incremento en el tamaño de celda podría ser *coalescencia* debido a rupturas de las paredes. El mecanismo de *engrosamiento* parece menos probable porque se suele traducir en la obtención de estructuras celulares bimodales, las cuales no se observan en las espumas producidas en este trabajo ^[12]. Otro aspecto interesante es que estas estructuras celulares degeneran, sin dar lugar a las típicas estructuras de celda abierta compuestas exclusivamente por aristas y vértices, como sucede en el caso de espumas de poliuretano (PU) de celda abierta. Por el contrario, las celdas más grandes resultantes de la degeneración de la estructura por *coalescencia* conservan las paredes tal y como se muestra en la Figura 7.11c (aunque veremos más adelante que estas paredes presentan en la mayor parte de los materiales orificios que dan lugar a un alto contenido de celdas abiertas).

En el caso de las espumas de poliuretano mencionadas anteriormente, la razón por la cual desaparecen las paredes es el drenaje de la fase líquida, por fuerzas capilares, desde las paredes hasta las aristas. Este fenómeno se produce prácticamente al mismo tiempo en todas las celdas debido a que se produce únicamente cuando se alcanzan altos grados de expansión. En este momento, se produce un aumento repentino de la viscosidad del material fundido debido a la reacción de polimerización del PU que permite congelar y mantener la estructura de celda abierta formada ^[13,14]. La razón por la cual se comportan de una manera diferente las espumas producidas en este trabajo es la alta viscosidad que presenta el polipropileno en estado fundido incluso desde los primeros momentos del proceso de espumado. Este hecho evita que se produzca un drenaje excesivo desde las paredes a los vértices por fuerzas capilares. Por otra parte, se puede ver en las imágenes de SEM que las paredes que separan las celdas presentan espesores distintos. Esto puede ser debido a que en este proceso de espumado libre las celdas se generan de forma aleatoria en espacio y tiempo y a que el grado de expansión es relativamente bajo. Las paredes de celda con menor espesor son propensas a romper antes produciéndose la unión de las dos celdas que la comparten únicamente por la ruptura de esta pared. Sin embargo, el resto de paredes se conservan dando lugar a las estructuras observadas en la Figura 7.11.

Todos los polímeros involucrados en este estudio (PB, PC, PH), muestran una evolución de la estructura celular parecida ya que se produce una degeneración de la misma con el paso del tiempo. Sin embargo, la velocidad a la que se produce es distinta en función del tipo de polímero estudiado. De acuerdo con las imágenes de la Figura 7.11, parece que los fenómenos degenerativos se producen de forma más rápida en el PC y PH mientras que en el PB se producen de manera más lenta.

En las gráficas representadas en esta Figura 7.12 se cuantifica la degeneración de la estructura celular mediante el estudio de la evolución del tamaño de celda (Φ) y la densidad celular (N_v) con el tiempo. Como la densidad de las espumas analizadas es constante, un aumento del tamaño de celda debería implicar una disminución de la densidad celular. El tipo y la cantidad de agente espumante se mantuvieron constantes (1P) con el fin de analizar los resultados únicamente en términos del polímero empleado. Las gráficas de la izquierda muestran los resultados obtenidos con el ER más alto (4,5), mientras que las gráficas de la derecha muestran los resultados con el ER más bajo (3).

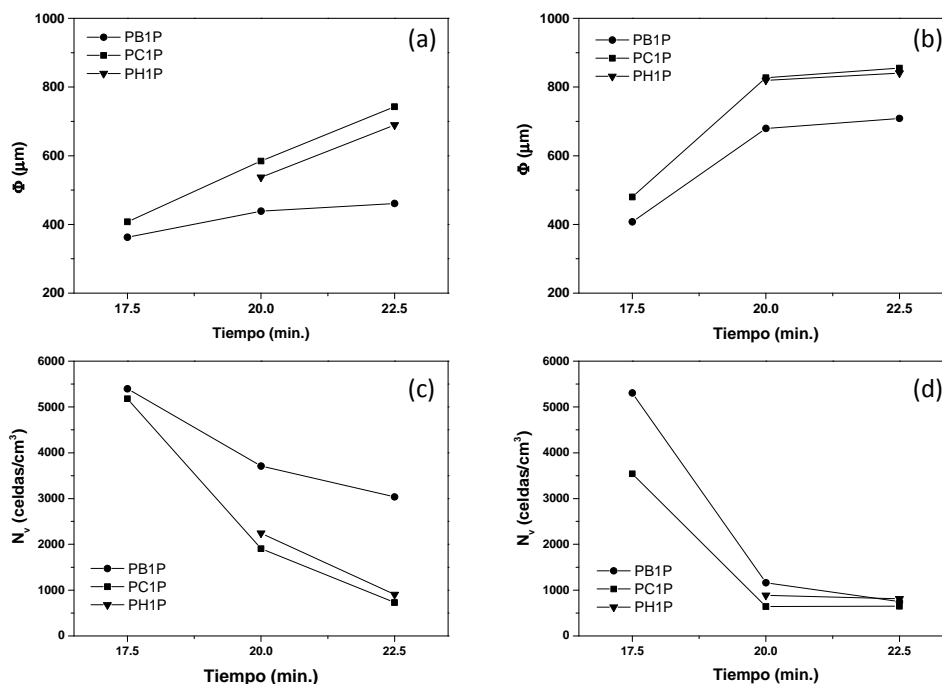


Figura 7.12. Tamaño de celda (Φ) y densidad celular (N_v) en función del tiempo. (a,c) $ER=3$. (b,d) $ER=4,5$.

En el caso de las espumas fabricadas con $ER = 3$ la estructura celular de las espumas PC y PH claramente degenera con el tiempo porque el tamaño de celda aumenta y la densidad celular disminuye (Figura 7.12a y c) y los cambios parecen similares. Por el contrario, el polímero PB parece ser más estable debido a que estos parámetros cambian en menor proporción. Sin embargo, cuando el grado de expansión aumenta ($ER = 4,5$) incluso las estructuras celulares del polímero PB degeneran con el tiempo porque se produce un incremento considerable en el tamaño de celda y una reducción de la densidad celular (Figura 7.12b y d). El tamaño de celda de las espumas PB es, para todos los tiempos de espumado considerados, inferior a los de las espumas PH y PC. Además, las diferencias aumentan con el tiempo de espumado como consecuencia de que el proceso degenerativo se produce a velocidades distintas en función del polímero empleado. La Figura 7.13 muestra imágenes de SEM de las espumas producidas a 22,5 min en las que las diferencias mencionadas en el tamaño de celda se pueden observar claramente.

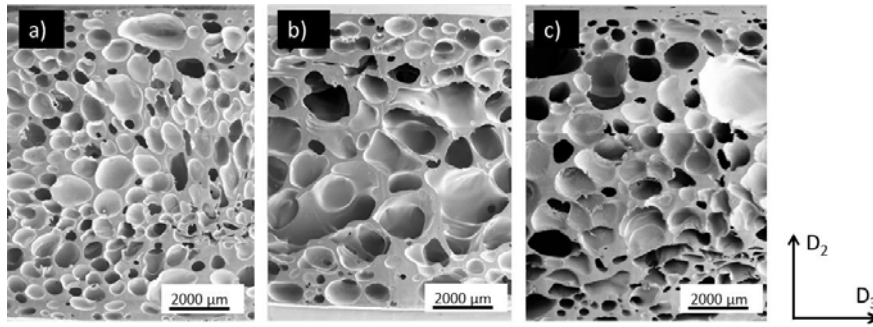


Figure 7.13. Espumas de PP ($ER=3$) producidas en el mismo tiempo de espumado (22,5 min). (a) PB1P. (b) PC1P. (c) PH1P.

Uno de los retos más importantes en la producción de espumas poliméricas es ser capaces de producir espumas con la misma densidad y con diferentes estructuras celulares y además, como se mencionó en el capítulo 1, ser capaces de controlar las modificaciones producidas en la estructura celular. Esto es especialmente difícil en un proceso de espumado químico a presión atmosférica como el que se ha utilizado en este trabajo, donde el control de la estructura requiere una selección muy cuidadosa tanto de la formulación (polímero y agente espumante) como del proceso de transferencia térmica. Esto es debido a que la generación del gas y por tanto la nucleación de celdas, son mecanismos gobernados principalmente por la cinética de la reacción de descomposición del agente espumante. Como se puede deducir de los datos presentados en este apartado una forma sencilla de manipular dicha estructura es mediante el uso de polímeros con distinta arquitectura molecular.

Además de los parámetros estudiados hasta ahora (tamaño de celda y densidad de celdas) y obtenidos mediante análisis de imagen, se realizaron medidas del contenido de celda abierta mediante un picnómetro de gases. Estos datos se representan en la Figura 7.14. En general todas las espumas presentan un alto nivel de interconectividad (superior al 80%), excepto para las espumas de PB fabricadas con $ER=4,5$ en 15 y 17,5 minutos, que presentan valores más bajos. Además, el nivel de interconectividad no evoluciona en la ventana de tiempo estudiada en este trabajo y en cualquier caso presenta valores muy altos.

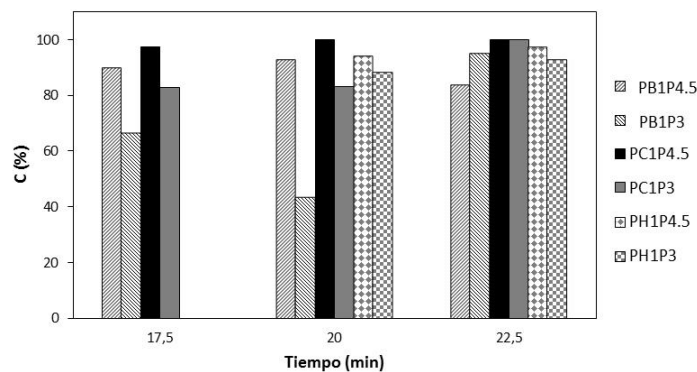


Figura 7.14. Contenido de celda abierta para las espumas 1P.

Hay varias razones que podrían explicar por qué las estructuras celulares evolucionaron de forma diferente dependiendo del polipropileno empleado. Por un lado, la diferente viscosidad

de estos polímeros medida indirectamente por su MFI (Tabla 5.1) y por su viscosidad de cizalla (Figura 7.7). Los polímeros con alta viscosidad tienen una capacidad mayor para evitar el drenaje del material desde las paredes a las aristas ^[7,15]. Por otro lado, los polímeros que presentan endurecimiento por deformación son más resistentes a las fuerzas extensionales generadas por el gas durante la fase de crecimiento de las celdas. En este caso, se estudió la evolución de la estructura celular después del llenado del molde, lo que significa que el proceso de expansión global de la espuma se detiene y no evoluciona en las espumas estudiadas. Sin embargo, no todo el agente espumante empleado ha descompuesto después del llenado del molde porque incluso las espumas producidas a 22,5 minutos conservan un cierto color amarillento característico de las partículas de ADC (Figura 5.5). Por lo tanto, el polímero fundido en las paredes y aristas sigue siendo sometido a fuerzas extensionales debido a que continua generándose gas dentro de las celdas.

Los valores de MFI de los polímeros PB (2) y PH (3) son drásticamente menores que los del polímero PC (13). Por lo tanto, la viscosidad en fundido del polímero PC debe ser inferior siendo entonces más propenso a los fenómenos de drenaje en las paredes de celda ^[7,15]. Por otra parte, el polímero PB presenta endurecimiento por deformación por lo que es adecuado no sólo para producir espumas con altos grados de expansión, sino también para resistir las presiones del gas dentro de las celdas después de producirse el llenado del molde (Figura 7.6a). Por el contrario, los polímeros PC y PH, no muestran este comportamiento debido al carácter lineal de su cadena polimérica.

La degradación térmica del polímero por oxidación (ruptura de las cadenas poliméricas) también se debe tener en cuenta, especialmente en este tipo de procesos donde el polímero en estado fundido es sometido a altas temperaturas en atmósferas de O₂ (aire) durante largos periodos de tiempo. Este proceso oxidativo da lugar a una pérdida de la resistencia del polímero en estado fundido ^[7,15]. Las medidas de OIT (Figura 7.5 y Tabla 7.1) muestran que el polímero PC es altamente susceptible a la degradación térmica ya que su OIT es claramente menor (4,2 min) que el de los otros dos polímeros (aproximadamente 40 min). Teniendo en cuenta los tiempos de espumado seleccionados en este trabajo y la alta temperatura del horno (250°C), es razonable suponer que todos los polímeros fueron expuestos a temperaturas superiores a 200°C (temperatura de la medida de OIT) durante más de 4,2 minutos, lo cual favorece su degradación térmica al menos en el caso del polímero PC. Por último, la T_c (temperatura de cristalización) del polímero PB es mayor que la de los otros dos polímeros. Esto hace que las paredes de las celdas cristalicen antes y por tanto, que la estructura celular estabilice más rápido.

Teniendo en cuenta que las espumas fabricadas a partir del polímero ramificado (PB) son las que han sufrido un proceso degenerativo más lento y por tanto son más estables, se puede decir que entre los factores anteriormente evaluados (viscosidad, endurecimiento por deformación, OIT, T_c) los que juegan un papel más determinante en los procesos degenerativos de la estructura celular y por tanto en su control, son el endurecimiento por deformación y la temperatura de cristalización (T_c).

Hasta el momento, los resultados obtenidos han permitido analizar lo que sucede después de que la espuma llena el molde. De hecho, el momento en el que el polímero llena el molde (t_3 tal como se establece en la Figura 5.4) es realmente incierto pudiendo ser cualquiera entre 15 y 17,5 min, en el caso de los polímeros PC y PB, y entre 17,5 y 20 min en el caso del polímero PH. Sin embargo, suponiendo que el período de tiempo entre 15 minutos y t_3 es insignificante, los resultados obtenidos en 17,5 se pueden tomar como una buena aproximación de lo que sucede en t_3 (tiempo de llenado del molde).

Durante la fase de expansión (t_2-t_3) el polímero fundido se somete a fuerzas extensionales (extensión biaxial) debido a la presión del gas generado por el agente espumante. Teóricamente, si para todos los polímeros la tasa de nucleación es la misma y si todos ellos son lo suficientemente resistentes durante el crecimiento de las celdas (no se produce degeneración en la etapa de expansión), los valores de tamaño de celda y densidad de celdas en t_3 deberían ser los mismos. Hay que tener en cuenta que todos ellos fueron producidos con la misma cantidad de agente espumante y bajo el mismo proceso de transferencia térmica. Sin embargo, las espumas de PC presentan, como se muestra en la Figura 7.12, una densidad de celdas menor y, por tanto, un tamaño de celda mayor que las espumas de PB, sobre todo para las producidas con el ratio de expansión más alto ($ER=4,5$). Esto podría demostrar que al menos en el caso del polímero PC la degeneración de la estructura celular comenzó a producirse durante la expansión de la espuma. Durante esta etapa, el polímero fundido se somete principalmente a fuerzas extensionales y por tanto, el parámetro clave para entender lo que ocurre es el coeficiente de endurecimiento por deformación ^[6]. El polímero PB, debido a su arquitectura ramificada, presenta un endurecimiento por deformación muy alto, lo que hace que sea muy resistente durante esta parte del proceso.

Durante todo el análisis realizado previamente se ha supuesto que la tasa de nucleación es independiente de la arquitectura de la cadena del polímero empleado. Por el contrario, en el trabajo de *Spitael P, et al* ^[6] los resultados obtenidos muestran indicios de lo contrario. En este caso, las espumas de PP fueron producidas mediante espumado por extrusión. El argumento ofrecido se basa en las diferentes viscosidades de cizalla obtenidas en polipropilenos lineales y ramificados. Los polipropilenos ramificados presentaron viscosidades de cizalla más bajas que los polipropilenos lineales lo cual repercutió en que las caídas de presión a la salida de la espuma por la boquilla fuesen más bajas y, por tanto, en tasas de nucleación inferiores. Sin embargo, en este trabajo el proceso de espumado se desarrolla bajo presión atmosférica y la única fluctuación del polímero fundido es la causada por los gases del agente espumante, haciendo que las velocidades de nucleación de cada polímero sean menos susceptibles a la variación de la viscosidad de cizalla.

El contenido de celda abierta podría ser otro indicador de lo sucedido durante la fase de expansión. Como se muestra en la Figura 7.14 el C es muy alto ($\geq 80\%$) para todas las espumas producidas a 17,5 min por lo que es razonable suponer que el proceso de ruptura de las celdas haya comenzado antes de que el polímero llene el molde. La única excepción es la espuma PB de $ER=3$ porque su C es más bajo que el resto (66,7%). Las imágenes de SEM de la Figura 7.15 muestran la estructura celular de las espumas producidas a 17,5 min. y $ER=3$ a una

magnificación mayor (30x) para apreciar mejor las rupturas en las paredes celulares. En el caso de la espuma PH la imagen de SEM corresponde a la espuma producida a 20 min. porque en 17,5 min. este polímero no llenó el molde.

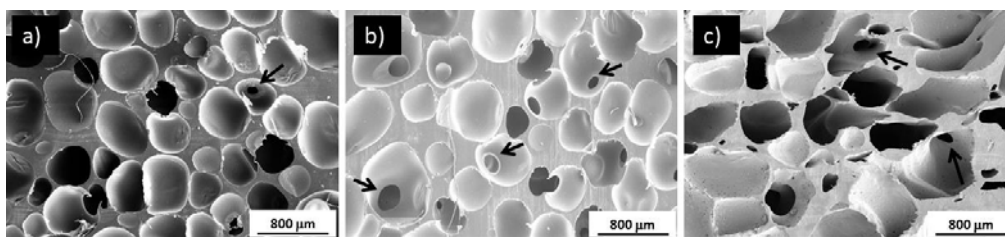


Figura 7.15. Imágenes de SEM de las espumas producidas a 17.5 min y $ER=3$. (a) PB1P. (b) PC1P. (c) PH1P.

Las imágenes de SEM muestran claramente lo que se calcula y se representa en la Figura 7.14. La espuma PB presenta un menor número de rupturas y/o interconexiones entre las paredes celulares que los otros dos polímeros. Algunas de estas rupturas se indican por flechas negras en la Figura 7.15.

Otro efecto interesante observado en estas imágenes es que el tamaño de las interconexiones para cada celda es diferente, especialmente en el caso del polímero PC, lo cual puede ser debido a que el proceso de degeneración de la estructura celular en un polímero tiene lugar en tiempos muy elevados, como ya se ha visto en trabajos previos^[16] donde se llegó a cuantificar el tiempo promedio requerido para que se produjese la ruptura de la pared entre dos celdas y su posterior unión (cerca de 10 segundos). Este tiempo tan elevado hace posible, tras congelar la estructura (enfriamiento de la espuma) y mediante imágenes de SEM (Figura 7.15), observar la evolución de los fenómenos de degeneración de la estructura celular que comienzan por el drenaje del polímero desde las paredes hasta las aristas, continua por la ruptura de las paredes y finaliza con la unión entre dos celdas (coalescencia). Por tanto, las rupturas observadas en las paredes de las celdas son una consecuencia de los procesos degenerativos de la estructura y que finalmente conducen al fenómeno de coalescencia como se puede ver en el esquema de la Figura 7.16.

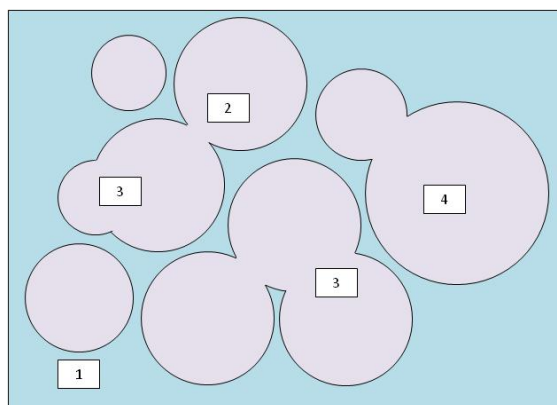


Figura 7.16. Diferentes etapas en la degeneración de la estructura celular en una misma espuma. (1) Celda sin rupturas. (2). Comienzo del proceso de coalescencia. Pared con ruptura pequeña. (3) Final del proceso de coalescencia. Pared con ruptura grande. (4) Celda grande tras el proceso de coalescencia.

7.2.2.2 Efecto de la cantidad de agente espumante

La Figura 7.17 muestra la estructura celular de las espumas de PC producidas con dos cantidades de agente espumante (*Porofor MC-1*). La Figura 7.17a y c muestran las espumas producidas con 1% de agente espumante y la Figura 7.17b y d, las espumas producidas con 2%.

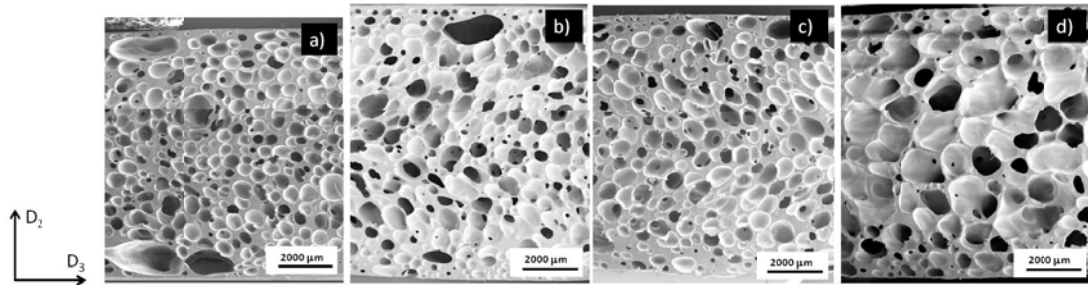


Figura 7.17. Espumas de PP de $ER=3$ con distintas cantidades de agente espumante. (a) PC1P 17.5 min (b) PC2P 17.5 min. (c) PC1P 20 min. (c) PC2P 20min.

La degeneración de la estructura celular se produjo en la misma forma que en la sección anterior porque el tamaño de celda aumentó significativamente al aumentar la cantidad de agente espumante. El tamaño de celda (Φ) y los valores de densidad celular (N_v) se representaron frente al tiempo en la Figura 7.18 para las dos cantidades de agente espumante. En este caso la comparación se ha centrado en los valores obtenidos para el homopolímero ramificado (PB) y en el copolímero *random* (PC).

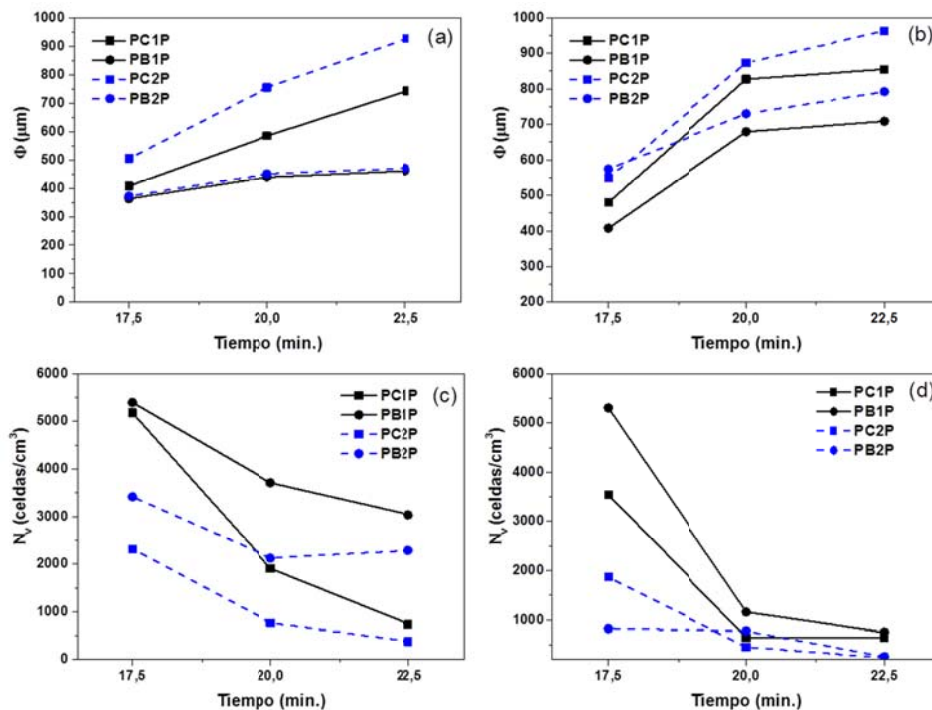


Figura 7.18. Tamaño de celda (Φ) y densidad celular (N_v) *versus* tiempo para dos concentraciones de agente espumante (*Porofor M-C1*): 1 % en peso y 2 % en peso. (a,c) $ER=3$. (b,d) $ER=4,5$.

En general se produce una tendencia clara: el tamaño de celda aumenta y la densidad de celda disminuye cuando la cantidad de agente de espumante aumenta desde 1 hasta 2% en peso. Este

fenómeno es indiferente al grado de expansión de las espumas y a la clase de polipropileno empleado. La tendencia obtenida es contraria a lo que cabría esperar teóricamente, ya que generalmente se asume que la ADC es un agente espumante auto-nucleante y cada partícula de ADC debe conducir a la generación de al menos una celda ^[17]. Teniendo en cuenta este hecho, una mayor cantidad de partículas de agente espumante debería dar lugar a mayores densidades celulares. En el trabajo de *Saiz-Arroyo C. et al* ^[18] se fabricaron espumas de polipropileno con diferentes contenidos de ADC (1-15% peso) y mediante un proceso basado en moldeo por compresión (*improved compression moulding*) se obtuvieron espumas con mayores poblaciones celulares a medida que aumentaba la cantidad de agente espumante empleado. Este resultado concuerda con el efecto auto-nucleante de la ADC.

Sin embargo, hay dos mecanismos que compiten durante el proceso de espumado: la nucleación y la degeneración de la estructura celular. En este trabajo, el mecanismo de degeneración es el que está teniendo más peso ya que se produce el efecto contrario en las estructuras celulares obtenidas. Como la cantidad de agente espumante aumentó desde 1 hasta 2% en peso, la cantidad de gas generado también lo hace y por tanto, el polipropileno en estado fundido en cada celda no es capaz de soportar el aumento de presión asociado. El proceso de espumado empleado en este trabajo (espumado libre) no es controlado por la presión, como sí que sucede en el trabajo de *Saiz-Arroyo et al*. Esto pudo suponer que en dicho trabajo el mecanismo de nucleación gobernase todo el proceso, incluso tras aumentar la cantidad de agente espumante hasta un 15% en peso. Sin embargo, en este trabajo las celdas se generan de forma gradual con el tiempo pudiendo hacer que los mecanismos de degeneración de la estructura celular tengan mayor peso.

A pesar de que los dos polímeros presentan un comportamiento muy similar, la estabilidad de PB es mayor que la de PC en relación al contenido de ADC. Este hecho es especialmente perceptible en las espumas producidas con $ER=3$. Para poder cuantificar esta diferencia se calculó el incremento de tamaño de celda en porcentaje al duplicar la cantidad de agente espumante como la media de los tres tiempos de espumado considerados. El valor obtenido es claramente superior para PC (20,7%) que para PB (2,3%). Por el contrario, cuando ER aumentó a 4,5 estos valores tienden a ser más similares: 9,4 y 14,3% para PB y PC, respectivamente. Se podría decir que incluso PB es ligeramente menos estable que PC en estas condiciones particulares.

La Figura 7.19 muestra las medidas de contenido de celda abierta obtenidas para los mismos materiales estudiados en la Figura 7.18.

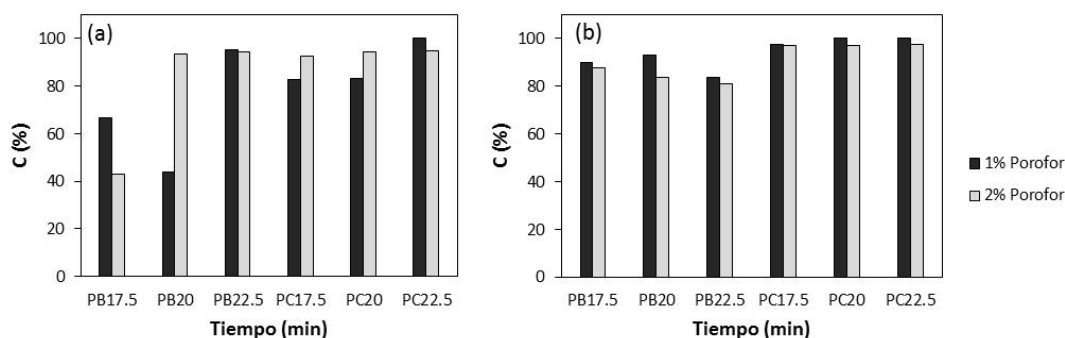


Figura 7.19. Contenido de celda abierta en función de la concentración de agente espumante. (a) $ER=3$. (b) $ER=4,5$.

El contenido de celda abierta no parece verse afectado de manera importante por el aumento de la cantidad de agente espumante debido a que en casi todos los casos los valores son muy altos. La única excepción son las espumas producidas a partir del polipropileno ramificado (PB) con $ER = 3$, aunque no se produce una tendencia clara en relación a la cantidad de agente espumante. El uso de únicamente un 1% de ADC parece ser suficiente para que se produzca un alto grado de interconexión entre celdas. Por lo tanto, un incremento adicional del contenido de agente espumante no afectó de manera notable a los resultados obtenidos.

Tras los resultados obtenidos en esta sección se puede decir que la estructura celular también puede ser controlada mediante el uso de distintas cantidades de agente espumante ya que en general, con el aumento del porcentaje de ADC se observa un aumento en el tamaño de celda y como consecuencia una disminución de la densidad celular. Sin embargo, el contenido de ADC no afecta de manera significativa el contenido de celdas abiertas.

7.2.2.3 Efecto del tipo de agente espumante

En los procesos de espumado libre el mecanismo de nucleación puede ser controlado mediante la modificación del tamaño de partícula del agente espumante. Una variación de este factor puede influir en la cantidad de sitios de nucleación disponibles para la generación de celdas ya que aumenta el área superficial en contacto con el polímero fundido ^[18] y por otro lado, en la forma en que la reacción de descomposición en gases evoluciona y por tanto, la velocidad a la que el gas se genera. Teóricamente, cuanto más grande es la partícula, mayor es el tiempo requerido para su descomposición.

No sólo el tamaño promedio es importante sino también la distribución de tamaños de partícula. Una distribución estrecha debería favorecer una descomposición más rápida del agente espumante. En este trabajo sólo se dispone de datos del tamaño medio de partícula y por esta razón la anchura de la distribución no se consideró en el análisis. Los resultados obtenidos por medio de DSC (Figura 7.9a) mostraron que el agente espumante *Unicell D200* se descompone más rápidamente que el *Porofor M-C1* porque la anchura del pico asociado con la generación de gas es más estrecha.

La Figura 7.20 presenta valores de tamaño de celda y densidad de celdas de las espumas producidas con diferentes tipos de agente espumante para los tres polipropilenos considerados en este trabajo. Tanto el grado de expansión ($ER=3$) como la cantidad de agente espumante (1% en peso) se mantuvieron constantes.

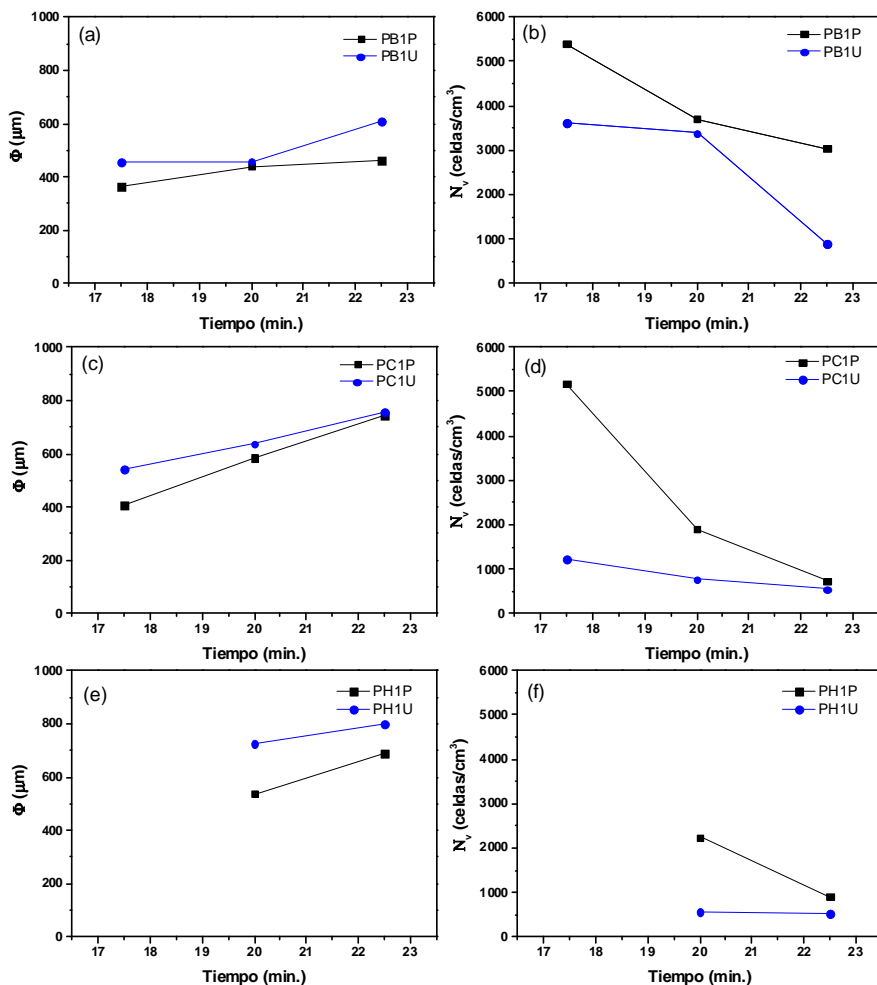


Figura 7.20. Tamaño de celda (Φ) y densidad de celdas (N_v) versus tiempo para las espumas producidas con $ER=3$ y 1% en peso para los dos agentes espumantes: *Porofor M-C1* y *Unicell D200*. (a,b) PB. (c,d) PC. (e,f) PH.

Se observa el mismo comportamiento para todas las muestras ya que al utilizar la ADC con el tamaño medio de partícula más bajo (*Unicell D200*) se produce un aumento en el tamaño medio de celda y por el contrario, una disminución de la densidad de celdas. Esto podría sugerir que de nuevo en este caso, el mecanismo de coalescencia predomina frente al de nucleación. Una posible explicación podría encontrarse en las diferentes velocidades de descomposición (Figura 7.9) de los dos tipos de agentes espumantes. La reacción de descomposición en gases de *Unicell D200* (gas generado) es más rápida que la de *Porofor MC-1* y, además, el calor desprendido durante la reacción (exotérmica) es más alto (Tabla 7.2). Esto podría implicar un mayor ritmo de degeneración de la estructura celular para *Unicell D200* incluso capaz de sobreponerse a la capacidad de *Unicell-D200* de generar más sitios de nucleación debido a su menor tamaño de partícula.

Este comportamiento parece ser sensible a la cantidad de agente espumante empleado como se muestra en la Figura 7.21, donde se realizó la misma evaluación, pero en este caso con las espumas producidas con el grado de expansión más alto (4,5) y con la cantidad de agente espumante más alta (2% en peso).

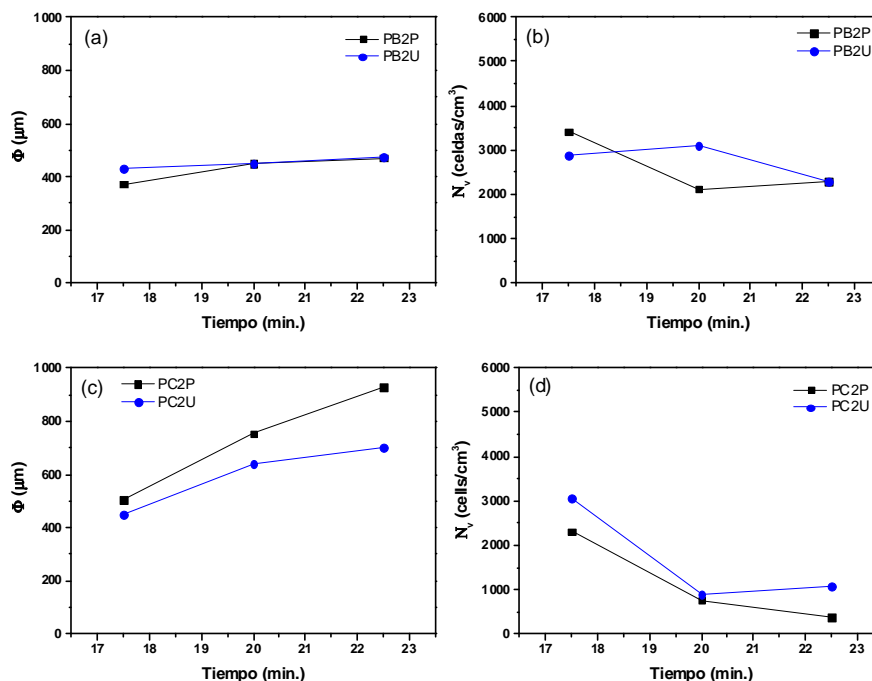


Figura 7.21. Tamaño de celda (Φ) y densidad de celdas (N_v) versus tiempo para $ER=4,5$ y 2 en peso % de los dos agentes espumantes: *Porofor M-C1* y *Unicell D200*. (a,b) PB. (c,d) PC.

En este caso, los resultados no son tan claros, pero en la mayoría de las espumas el empleo de *Unicell D200* resulto en tamaños de celda menores y mayores densidades celulares. Se puede suponer que la mayor capacidad de *Unicell D200* para promover sitios de nucleación preferentes comienza a jugar un papel más determinante sobre las estructuras celulares finales cuando la cantidad de agente espumante utilizada es de un 2%.

7.2.3 Conclusiones

En primer lugar, y en cuanto a la comparativa entre arquitecturas poliméricas, el polipropileno de cadena ramificada (PB) demostró ser más estable en estado fundido que el de cadena lineal (PH) y el copolímero (PC), ya que se ha observado que el proceso de degeneración de la estructura celular se ralentiza. Este hecho, que se observó primero de forma cualitativa mediante imágenes de SEM, se cuantificó mediante un estudio de la evolución en el tiempo del tamaño de celda y de la densidad de celdas. Hay varias razones posibles para explicar este mejor comportamiento del polímero ramificado: la presencia de endurecimiento por deformación, su alta viscosidad en fundido y su temperatura de cristalización que es más alta que en el resto de polímeros considerados. Trabajos previos en literatura demostraron que la presencia de endurecimiento por deformación en polipropilenos ramificados es la razón por la cual este polímero es capaz de alcanzar mayores grados de expansión que los polipropilenos lineales. No

obstante, aún no existían trabajos que demostraran que esta fuese la propiedad clave a la hora de controlar los mecanismos de degeneración de la estructura celular. En este trabajo se han aportado pruebas claras en este sentido ya que el polímero ramificado, a pesar de no ser el más viscoso (como se demostró en las medidas de viscosidad de cizalla en la Figura 7.7), es el que presenta una mayor estabilidad en fundido. Aunque la temperatura de cristalización del polipropileno ramificado es más alta que la de los otros dos polímeros utilizados en este estudio (Tabla 7.1), la diferencia no es tan alta como para esgrimir que este parámetro es el que tiene más peso. Sin embargo, este polímero es el único que presenta endurecimiento por deformación por lo que hace de este parámetro el fundamental para poder explicar la mayor estabilidad del PP ramificado en estado fundido. En la Figura 7.22 se observa de forma esquemática las diferentes etapas que conducen al fenómeno de coalescencia en este tipo de espumas y que son fundamentalmente controladas por el mecanismo de endurecimiento por deformación y por la temperatura de cristalización del polímero.

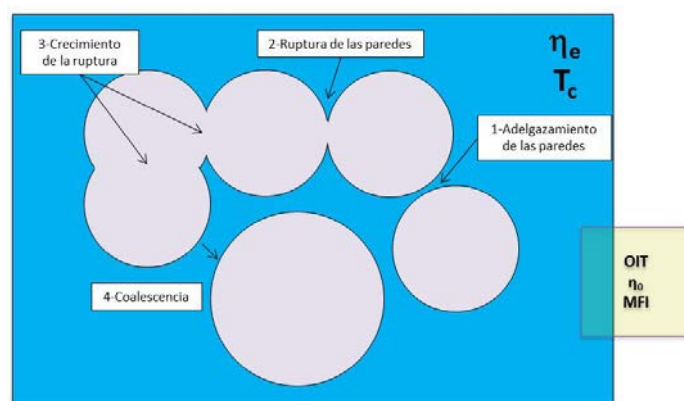


Figura 7.22. Diferentes etapas en la degeneración de la estructura celular y parámetros que tienen más peso en su control: η_e (viscosidad extensional y endurecimiento por deformación) y T_c (temperatura de cristalización).

La estabilidad de espumas de polipropileno en estado fundido se ha comprobado que es claramente sensible al grado de expansión, porque cuando aumenta, incluso la estructura celular de las espumas de polipropileno ramificado (PB) sufre un proceso degenerativo. En cualquier caso, el tamaño de celda de las espumas de polipropileno ramificado (PB) es siempre menor que las de los otros dos polímeros, incluso en el tiempo de espumado más bajo (17,5 min). Esto podría indicar que los mecanismos de degeneración se activaron incluso durante la expansión del polímero. Las medidas de contenido de celda abierta corroboran esta teoría, ya que independientemente del tiempo de espumado considerado se obtienen valores muy altos.

El tipo y la cantidad de agente espumante también influyeron en los mecanismos de degeneración, pero no en la magnitud en la que lo hace la arquitectura de la cadena del polímero. En cualquier caso, se establecieron correlaciones entre la cantidad de agente espumante, su tamaño de partícula y las estructuras celulares obtenidas. Cuando aumenta la cantidad de agente espumante, aumenta el tamaño de celda y disminuye la densidad de celdas. Estos resultados son contrarios a lo que cabría esperar teóricamente debido al efecto autonucleante de las partículas de ADC. Por tanto, en este proceso están prevaleciendo los mecanismos de degeneración de la estructura sobre los de nucleación. Además, también el

polímero ramificado es el que presenta mayor estabilidad frente al contenido de ADC resaltando la importancia del parámetro de endurecimiento por deformación en estos procesos. Por otro lado, la reducción del tamaño de partícula de la ADC también ofrece resultados contrarios a los esperados teóricamente ya que utilizar partículas más pequeñas debería incrementar la capacidad de nucleación de celdas en el polímero (mayor área superficial a la misma concentración). Sin embargo, al reducir el tamaño de partícula aumenta el tamaño de celda lo que implica que los mecanismos de degeneración de la estructura también tienen más peso que los de nucleación. Esto puede ser debido a que la ADC con menor tamaño de partícula presenta mayores velocidades de descomposición y por tanto, se genera una mayor cantidad de gas lo que se traduce en una presión mayor dentro de las celdas.

Los resultados obtenidos muestran indicios que apuntan a que el aumento del tamaño de celda que se produce durante los fenómenos de degeneración de la estructura en este tipo de espumas poliméricas son probablemente causados por la unión de celdas vecinas (coalescencia) en vez de por efectos de *engrosamiento*. Un fenómeno interesante que se observó en este trabajo es que cuando dos celdas se unen, la estructura celular en su conjunto todavía permanece como una clásica estructura de celda cerrada. Los altos contenidos de celda abierta obtenidos se deben a la presencia de pequeños agujeros o roturas en las paredes celulares. Esto podría ser debido a la combinación de varios factores: en primer lugar, a la alta viscosidad del polímero en estado fundido que hace que el tiempo en el que se producen las roturas de las paredes sea muy elevado y por tanto, tras congelar la estructura, es posible visualizar el fenómeno de desaparición gradual de las paredes en la misma espuma (Figura 7.15). En segundo lugar a los bajos grados de expansión obtenidos en este proceso en comparación con otros sistemas tales como espumas flexibles de poliuretano de celdas abierta donde toda la estructura se soporta exclusivamente por los vértices y las aristas.

Por último, se ha demostrado que el método de caracterización propuesto en este trabajo basado en una evaluación *ex-situ* de los mecanismos de degeneración de la estructura celular resultó ser simple y eficaz y podría ser empleado junto con métodos *in-situ* utilizados previamente (microscopía *hot-stage* y rayos X) para obtener una mejor comprensión de los procesos de espumado libre y finalmente poder establecer estrategias eficaces de control de la estructura celular en estos procesos que no se rigen por altas presiones externas.

7.3 Espumas de caucho natural

En este apartado se describen los principales resultados obtenidos tanto en el trabajo de espumas de caucho natural anisotrópicas reticuladas mediante vulcanización, como en el trabajo en el que se producen espumas de caucho natural reticuladas mediante irradiación de electrones. El objetivo conjunto de ambos trabajos no tiene que ver con realizar una comparativa entre ambos sistemas de reticulación y ver cuál es más eficiente a la hora de producir espumas de caucho natural. El objetivo real, como se mencionó en la introducción de la tesis (capítulo 1) es observar como a través de diferentes estrategias (Figura 1.1) es posible ejercer un control sobre la estructura celular en este material (caucho natural) y para los procesos de espumado utilizados (espumado libre). Las estrategias empleadas en cada trabajo se explican con mayor detalle en las siguientes secciones.

7.3.1 Espumas de caucho natural reticuladas químicamente (espumas anisotrópicas)

En este trabajo se han producido espumas de caucho natural vulcanizadas con distintos grados de anisotropía gracias a una estrategia basada en la utilización de precursores sólidos con la misma forma cilíndrica pero con distintas dimensiones. Por lo tanto ha sido posible ejercer un control sobre la estructura celular diferente al empleado en otros trabajos desarrollados en esta tesis ya que no se actúa sobre parámetros de la estructura celular como el tamaño de celda o la densidad de celdas. En este caso, se actúa sobre otro parámetro morfológico como es el grado de anisotropía (sección 3.1.6) y que tiene mucha influencia sobre determinadas propiedades de las espumas generadas. En la Figura 7.23 se pueden ver las distintas estrategias empleadas en esta tesis para controlar la estructura celular y entre ellas, la llevada a cabo en este trabajo.

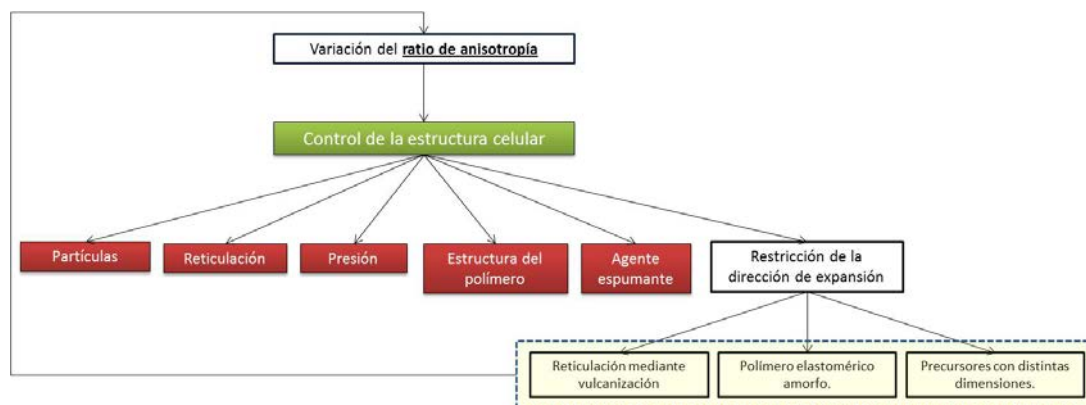


Figura 7.23. Estrategias de control de la estructura celular planteadas en este trabajo.

En este caso además del estudio de la estructura celular se estudia el comportamiento mecánico de las espumas mediante ensayos de compresión. Por último, se llevó a cabo la modelización de los resultados obtenidos tomando como base algunos modelos descritos en la literatura: modelo de celda rectangular y de Kelvin (celda en base tetracaidecaedro).

Los resultados obtenidos se han dividido en función del análisis realizado sobre la estructura celular (sección 7.3.1.1) y del análisis realizado sobre sus propiedades mecánicas y la relación entre ambos (sección 7.3.1.2).

7.3.1.1 Estructura celular

La estructura celular de los tres tipos de espumas producidas se muestra en la Figura 7.24 por medio de imágenes de SEM tomadas en un plano paralelo a la dirección de expansión (D_1) y en el plano perpendicular a la misma.

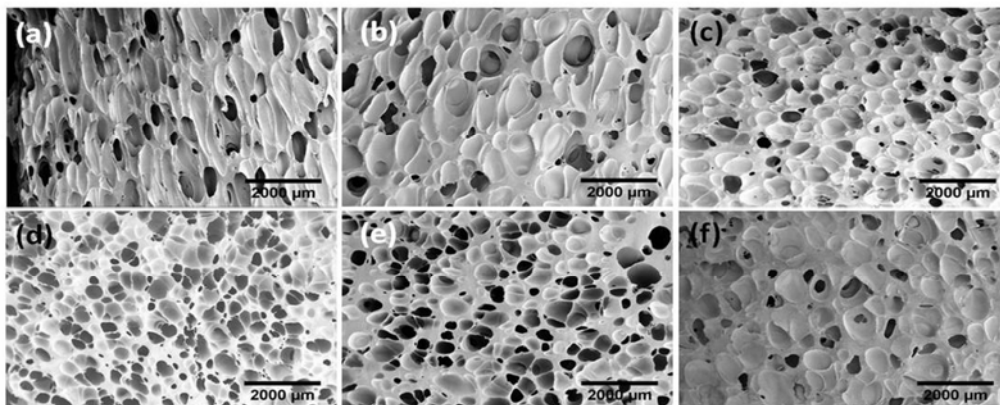


Figura 7.24. Imágenes de SEM de las espumas de caucho natural fabricadas. Plano de expansión: (a) NRFA. (b) NRFM. (c) NRFI. Plano perpendicular a la dirección de expansión. (d) NRFA. (e) NRFM. (f) NRFI.

Las imágenes de SEM tomadas en el plano de expansión (Figuras 7.24a, b y c) muestran como la anisotropía de las celdas varía dependiendo de las dimensiones del precursor empleado. En el caso del precursor (NRFA) que tiene prácticamente el mismo diámetro que la cavidad del molde, el ratio de anisotropía de la espuma es mayor que en las espumas generadas a partir del resto de precursores sólidos utilizados (NRFM y NRFI) cuyo diámetro es menor que la cavidad del molde. Las imágenes de SEM correspondientes al plano perpendicular a la dirección de expansión (Figuras 7.24d, e y f) muestran celdas prácticamente isotrópicas que confirman, como era de esperar, que las celdas presentan una geometría axisimétrica.

La distribución de tamaños de celda en las dos direcciones consideradas (D_1 y D_2) está representada en la Figura 7.25.

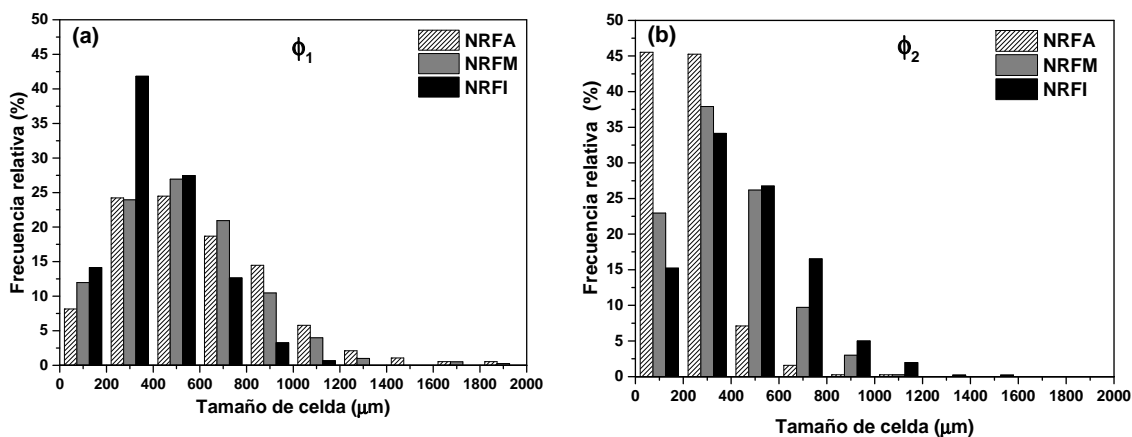


Figura 7.25. Distribución del tamaño de celda. (a) Φ_1 , (b) Φ_2 .

En el caso de Φ_1 , la espuma isotrópica (NRFI) presenta una distribución más homogénea con la mayoría de las celdas (> 65%) localizadas en un rango entre 200 y 600 μm . Sin embargo, la espuma anisotrópica (NRFA) presenta una distribución más ancha que la espuma isotrópica. Un elevado porcentaje de celdas presenta valores de Φ_1 por encima de 600 μm (> 40%). En el caso de Φ_2 la espuma anisotrópica (NRFA) está concentrada principalmente en el intervalo de 0-200 μm mientras la distribución para las espumas de menor anisotropía (NRFI) es más ancha.

En la Tabla 7.4 se recogen las características principales de los tres materiales bajo estudio: densidad relativa, grado de expansión volumétrico, tamaño de celda en una dimensión y en dos dimensiones ($\Phi_1, \Phi_2, \bar{\Phi}$), coeficientes de asimetría (AC), desviación standard normalizada (NSD), ratio de anisotropía (R), densidad de puntos de nucleación (N_o) y contenido de celdas abiertas (C).

Tabla 7.4. Densidad relativa y parámetros de la estructura celular.

Parámetros	NRFA	NRFM	NRFI
ρ_f/ρ_s	0,339±0,018	0,376±0,021	0,364±0,080
ER	2,95	2,66	2,74
Φ_1 (μm)	584,1	532,1	401,4
NSD ₁	0,56	0,53	0,49
AC ₁	0,93	0,93	0,71
Φ_2 (μm)	235,5	363,6	444,2
NSD ₂	0,58	0,54	0,53
AC ₂	1,45	0,66	0,77
$\bar{\Phi}$	409,8	447,9	422,8
R	2,48	1,46	0,90
N_o (celdas/ cm^3)	9519,4±2492	7664,5±2436	10239,3±2145
C (%)	44,1±4,2	35,3±10,5	52,4±1,0

Tanto la densidad relativa como el grado de expansión volumétrico son similares para todas las espumas producidas. Este hecho nos permite realizar la comparación de la estructura celular entre espumas sin la influencia de la densidad. El análisis de imagen de la estructura celular en el plano de expansión confirma los resultados observados previamente en las imágenes de SEM. El ratio de anisotropía varía dependiendo del precursor sólido empleado. La muestra NRFA presenta un ratio de anisotropía de 2,48 mientras las muestras NRFM y NRFI presentan bajos valores de anisotropía, 1,46 y 0,90, respectivamente. A pesar de producirse una variación considerable en el ratio de anisotropía, el tamaño de celda en dos dimensiones ($\bar{\Phi}$) no varía significativamente. El mismo comportamiento fue obtenido para N_o cuyos valores son muy similares para todas las espumas producidas indicando por tanto, que la cinética de espumado y el grado de nucleación de las celdas son similares para todas las espumas. Con respecto al tamaño de celda unidimensional, Φ_1 y Φ_2 son muy similares en el caso de las espumas isotrópicas. Sin embargo, estos valores empiezan a ser distintos cuando la anisotropía de las celdas alcanza valores elevados. De esta manera Φ_1 crece y Φ_2 disminuye cuando se produce un aumento en el ratio de anisotropía con respecto a los valores obtenidos en la espuma isotrópica. Por ejemplo, en el caso de la espuma anisotrópica (NRFA) el valor de Φ_1 es 584,1 μm mientras Φ_2 es 235,5 μm . En general, la distribución de tamaños de celda es homogénea ya que los valores de NSD están por debajo de 1 y son similares para todos los materiales. La forma de las

distribuciones de tamaño de celda es parecida para todas las espumas porque las celdas grandes se encuentran más separadas de la media que las celdas pequeñas, como se observa en la Figura 7.25. Esto se confirma por los valores de AC que son positivos para todas las muestras.

Cuando se considera el comportamiento mecánico de espumas de baja y media densidad no solo la morfología de las celdas, sino también el contenido de celda abierta juegan un papel clave. Por esta razón, el contenido de celda abierta fue medido y además analizado mediante imágenes de SEM. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 7.4. El contenido de celda abierta es, en general, alto y prácticamente similar para todas las espumas producidas. Estos valores tan elevados pueden ser debidos al hecho de que el proceso de espumado tiene lugar al mismo tiempo que el proceso de reticulación de la matriz polimérica y por lo tanto, cuando el polímero alcanza altos grados de expansión no es lo suficientemente resistente como para soportar la presión del gas. Este hecho se confirma a través de las imágenes de SEM que se muestran en la Figura 7.26, donde se observan interconexiones entre las celdas.

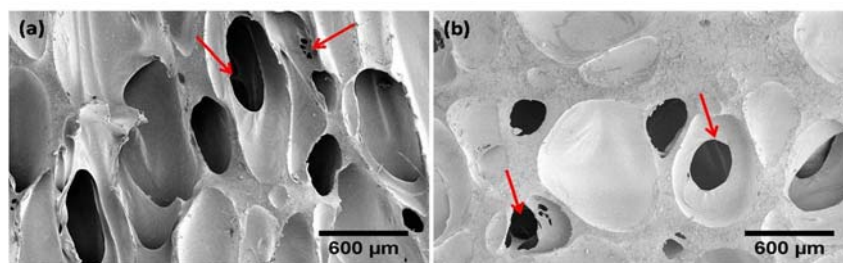


Figura 7.26. Imágenes de SEM de las espumas de caucho natural. (40X). (a) NRFA. (b) NRFI que muestran las interconexiones entre celdas.

Hay dos razones que explican que se obtengan distintos ratios de anisotropía está basada en dos hechos: en primer lugar, las espumas son producidas a partir de precursores sólidos de geometrías similares (todos ellos son cilíndricos) pero con distintas dimensiones. En el caso de la espuma NRFA el diámetro del precursor sólido es prácticamente igual al del molde mientras que en el caso de las otras dos espumas (NRFM y NRFI) el diámetro disminuye y al mismo tiempo la altura aumenta. En segundo lugar, la forma y dimensiones de estos precursores sólidos no se modifican de forma significativa durante el proceso de calentamiento del material hasta alcanzar la temperatura de descomposición del agente espumante. Esto puede ser debido por un lado, a las propiedades elastoméricas del caucho natural seco, caracterizado por ser un polímero amorfo cuya temperatura de transición vítrea se encuentra por debajo de temperatura ambiente (-60°C) y el cual no tiene asociado un proceso de fusión. Por otro lado, el caucho natural está siendo reticulado durante el proceso de calentamiento generándose un aumento en la viscosidad de la matriz polimérica. La combinación de estos dos factores permite que el precursor sólido empiece a expandir (cuando el agente espumante comienza a descomponer) sin perder su forma y dimensiones originales.

Teniendo en cuenta estas observaciones, la Figura 7.27 explica de forma teórica la evolución del proceso de espumado para cada tipo de espuma desde el punto en el que el agente espumante comienza a descomponer (t_0). Para la representación de este esquema se han asumido varias

simplificaciones: en primer lugar, que el proceso de nucleación es homogéneo y por lo tanto, se genera el mismo número de celdas en cada espuma. Esta hipótesis se confirma experimentalmente mediante los valores de N_0 que son prácticamente iguales para todas las espumas producidas, como se muestra en la Tabla 7.4. En segundo lugar, durante el proceso de expansión (t_f-t_i) no se generan nuevas celdas y por tanto todo el gas producido en esta etapa por la descomposición del agente espumante difunde hacia las celdas ya creadas al comienzo del proceso de espumado. Por último, los fenómenos de degeneración de la estructura celular, como coalescencia, no se han tenido en cuenta en la evolución de estas estructuras celulares. Teniendo en cuenta estas consideraciones y una vez que comienza a producirse la reacción de descomposición en gases del agente espumante (t_0) las celdas crecen isotrópicamente hasta que el polímero llega a contactar con las paredes del molde (t_i). En el caso del precursor cuyo diámetro es prácticamente igual al del molde (NRFA) esto ocurre de forma casi inmediata. Esto implica que el momento en el que se restringe la expansión de la espuma en una sola dirección se produce antes que en las otras dos espumas ($t_{iNRFA} < t_{iNRFM} < t_{iNRFI}$) y por tanto, las celdas tienen más distancia y tiempo para crecer anisotrópicamente. Esto es posible debido a que t_f (el tiempo en el que se produce el llenado del molde) es igual para todas las espumas y por lo tanto, t_f-t_i para la espuma NRFA es mayor que para las otras dos espumas. Por esta misma razón, el ratio de anisotropía de las celdas en el momento en que el polímero llena completamente el molde (t_f) es mayor en la espuma NRFA que en las otras dos espumas.

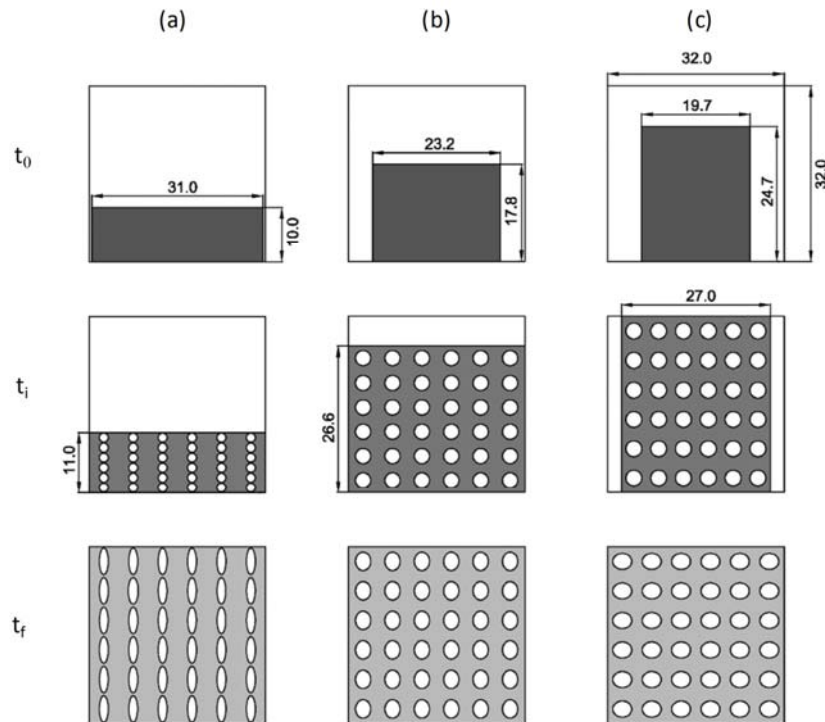


Figure 7.27. Representación esquemática del proceso de expansión para todas las espumas producidas. (a) NRFA. (b) NRFM. (c) NRFI.

Teniendo en cuenta la explicación anterior, es posible calcular un ratio de anisotropía teórico (R_f) en dos dimensiones a través del cociente entre la altura de la espuma en t_f (h_f) y la altura de la espuma en t_i (h_i). Para este cálculo se supone que durante la expansión anisotrópica (entre t_i y t_f)

la altura de las celdas en la dirección perpendicular a la de expansión (D_2) se mantuvo constante y solo crecieron en la dirección de expansión (D_1). Esto se explica de forma más detallada en la Figura 7.28, en la cual se puede ver como en t_i la celda se representa mediante una esfera en 2D (celda isotrópica) y en t_f mediante una celda elíptica (celda anisotrópica). x representa la longitud de la celda en D_2 e y representa la longitud de la celda en D_1 . La celda esférica solamente creció en D_1 durante la expansión anisotrópica y por lo tanto, x_2 es igual a x_1 y al mismo tiempo es igual a y_1 ($x_1=x_2=y_1$). Debido a estas consideraciones, el problema bidimensional que se plantea al principio (celdas en un plano) se simplifica hacia un problema unidimensional, ya que la única dirección en la que se produce un cambio de dimensiones es D_1 y por lo tanto, la relación de anisotropía puede ser expresada teóricamente como la razón entre y_2 e y_1 (ecuación 7.2).

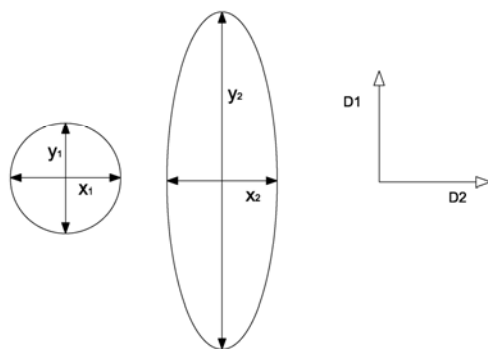


Figure 7.28. Celda teórica para las espumas en t_i y t_f .

$$R_t = \frac{y_2}{x_2} = \frac{y_2}{y_1} \quad (7.2)$$

Asumiendo que el ratio de anisotropía teórico (R_t) puede ser calculado como se muestra en la ecuación 7.2, el cociente entre las alturas de las espumas correspondientes debería conducir al mismo resultado. Sin embargo, en este último caso, es necesario tener en cuenta el número de celdas en altura como se muestra en la Figura 7.29. En esta figura solamente se representan tres celdas en altura con el fin de simplificar la explicación, en lugar de las seis que se representaron en la Figura 7.27. Como ya se ha mencionado h_i es la altura de la espuma en t_i y h_f es la altura de la espuma en t_f .

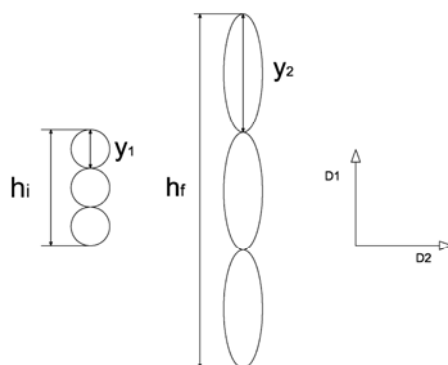


Figure 7.29. Cálculo del número de celdas en altura para diferentes tiempos: t_i y t_f .

Como es posible observar en la Figura 7.29, el número de celdas en la dirección de expansión puede ser calculado como el cociente entre h e y en distintos tiempos. De este modo, el cociente entre h_f y h_i puede ser expresado a través de la ecuación 7.3.

$$\frac{h_f}{h_i} = \frac{y_2 n_f}{y_1 n_i} \quad (7.3)$$

Si se asume que no se generan celdas adicionales ($n_f=n_i$) durante la expansión anisotrópica del polímero (entre t_i y t_f) y que el crecimiento de las celdas creadas en t_i solo tiene lugar en D_1 ($x_2=y_1$), la ecuación 7.3 puede ser simplificada hacia la ecuación 7.4 y por tanto, la relación entre las alturas entre los instantes t_i y t_f es igual al ratio de anisotropía teórico (R_t).

$$R_t = \frac{y_2}{x_2} = \frac{y_2}{y_1} = \frac{h_f}{h_i} \quad (7.4)$$

Los valores teóricos (R_t) y experimentales (R_e) de anisotropía obtenidos se muestran en la Tabla 7.5. Además, se muestran tanto las dimensiones de los precursores de partida como de la espuma obtenida.

Tabla 7.5. Ratio de anisotropía teórico y experimental.

Muestra	Altura precursor sólido (h_o)	Altura espuma en t_i (h_i)	Altura espuma en t_f (h_f)	R_t	R_e
NRFA	10,0	11,0	32,0	2.91	2.48
NRFM	17,8	26,6	32,0	1.20	1.46
NRFI	24,7	27,0	32,0	0.84	0.90

Las aproximaciones teóricas se ajustan de forma aceptable a los valores obtenidos experimentalmente, sobre todo en el caso de las espumas NRFM y NRFI. Sin embargo, en el caso de la espuma NRFA estos valores presentan una mayor diferencia siendo R_t sensiblemente mayor que R_e . Esto puede ser debido al hecho de que en esta espuma, el tiempo requerido para la expansión anisotrópica (t_f-t_i) es mayor que en los otros dos tipos de espumas y por lo tanto, hay más posibilidades de que se generen nuevas celdas durante este periodo ($n_f \neq n_o$) que restringen la expansión anisotrópica de las celdas ya existentes. En este caso particular, n_f sería mayor que n_i y R_t puede ser calculado mediante la ecuación 7.5. De este modo, el ratio de anisotropía teórico obtenido sería menor y, probablemente similar al resultado experimental.

$$R_t = \frac{y_2}{x_2} = \frac{h_f n_i}{h_i n_f} \quad (7.5)$$

7.3.1.2 Análisis de las propiedades mecánicas en función del ratio de anisotropía

Los ensayos de compresión fueron realizados en dos direcciones: D_1 y D_2 . En la Figura 7.30 se muestran ejemplos de curvas esfuerzo-deformación obtenidas a través de los ensayos de compresión.

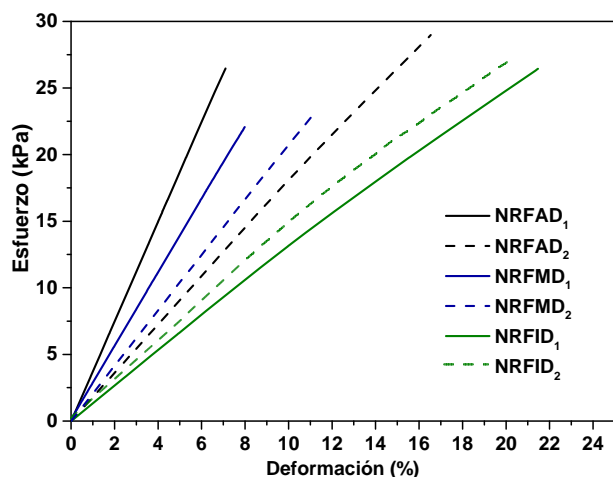


Figura 7.30. Curvas esfuerzo-deformación de compresión en dos direcciones (D_1 y D_2) para las muestras producidas.

A partir de la pendiente de estas curvas de esfuerzo-deformación, se calculó el módulo de compresión elástico. En la Tabla 7.6 se muestran los valores medios obtenidos para todas las espumas en las dos direcciones.

Tabla 7.6. Módulo de compresión elástico (kPa).

Muestra	D_1	D_2
NRFA	$353,7 \pm 29,3$	$134,0 \pm 35,3$
NRFM	$302,7 \pm 29,0$	$199,3 \pm 26,0$
NRFI	$156,7 \pm 73,0$	$197,8 \pm 106,2$

En la Figura 7.31, se representan los módulos de compresión relativos a la densidad para todas las espumas producidas y en las dos direcciones: D_1 y D_2 . A pesar de que los valores de densidad son muy similares, los valores de modulo se dividen por la densidad con el objetivo de representar los resultados eliminando la posible influencia de este parametro.

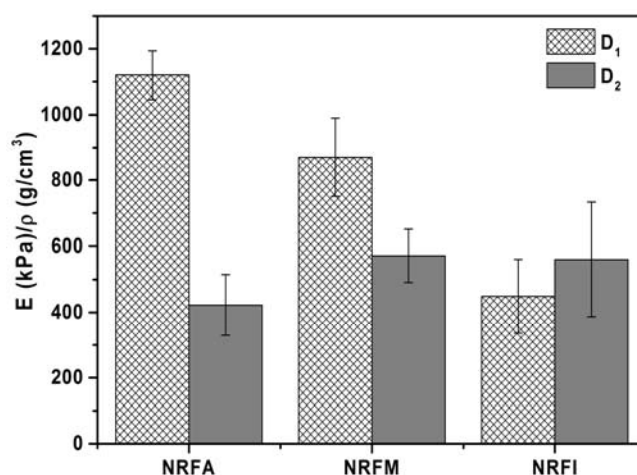


Figura 7.31. Módulo de compresión relativo en dos direcciones.

La tendencia más clara se observa en la dirección de expansión (D_1) en la que el módulo de compresión relativo aumenta con el ratio de anisotropía. El módulo de compresión relativo más

alto se obtuvo para la espuma anisotrópica (NRFA), cuyo ratio de anisotropía experimental es 2,48, mientras que el valor más bajo se obtuvo para la espuma isotrópica (NRFI) cuyo ratio de anisotropía experimental es 0,9. Los módulos de compresión relativos obtenidos para la dirección D_2 son menores que los obtenidos en D_1 (para las muestras NRFA y NRFM) confirmando que las espumas presentan estructuras celulares anisotrópicas en las que las celdas se orientan en la dirección de expansión (D_1). Sin embargo, esto no ocurre en la espuma NRFI en la que en módulo de compresión en D_1 es menor que en D_2 . Este hecho indica que las celdas pueden estar orientadas en otra dirección distinta de D_1 . Esto se confirma a través de la caracterización de la estructura celular porque el ratio de anisotropía experimental para esta espuma está por debajo de 1 (0,9), indicando que, aunque de forma ligera, las celdas están orientadas en la dirección D_2 .

7.3.1.3 Evaluación de las propiedades teniendo en cuenta los modelos de celda cúbica, rectangular y celda en base tetracaidecaedro

Uno de los objetivos de este trabajo es la comparación de los resultados mecánicos experimentales obtenidos con los modelos teóricos encontrados en la literatura (sección 3.4) que describen el comportamiento mecánico de espumas de celda abierta de baja densidad en la región elástica. El primer modelo considera una geometría muy simple de celda ya que estas celdas son cubos formados por aristas. Este es el modelo de Gibson y Ashby^[12] que es descrito por la ecuación 7.6 en la que el modulo elástico de la espuma disminuye en función de la densidad relativa. Es importante señalar que en este modelo no se considera la anisotropía de la estructura celular ya que la celda cubica empleada como unidad estructural básica es isotrópica.

$$\frac{E_f}{E_s} = C \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^n \quad (7.6)$$

En la ecuación 7.6, E_f y E_s son el módulo de compresión de la espuma y del sólido, respectivamente. El valor de E_s que se empleó fue de 1080 kPa, y que se obtuvo de forma experimental* en un caucho natural con el mismo grado de reticulación que las espumas producidas. C es una constante de proporcionalidad, adoptada como 1 y n es un exponente que depende principalmente de la microestructura de la espuma. Los valores experimentales del módulo de compresión obtenidos con las espumas de caucho natural y los valores teóricos para $n = 1$ y $n = 2$ obtenidos mediante el modelo de celda cubica se muestran en la Figura 7.32. La razón por la cual se eligieron los valores de $n = 1$ y $n = 2$ es que la mayoría de los materiales celulares basados en polímeros presentan valores de n entre estos dos límites^[12]. Además, se calculó el exponente experimental para todas las espumas analizadas y los resultados se muestran en la misma gráfica de la Figura 7.32. Si se tienen en cuenta únicamente los valores obtenidos en la dirección de expansión (D_1), el menor valor de n (1,03) se obtuvo para la espuma anisotrópica (NRFA) mientras que el mayor valor (1,91) se obtuvo para la espuma isotrópica (NRFI). Sin embargo en la dirección D_2 los valores son todos próximos a 2.

* **Nota:** Las probetas se fabricaron usando unas formulaciones y un proceso termico similar al usado para las espumas pero sin la presencia del agente espumante.

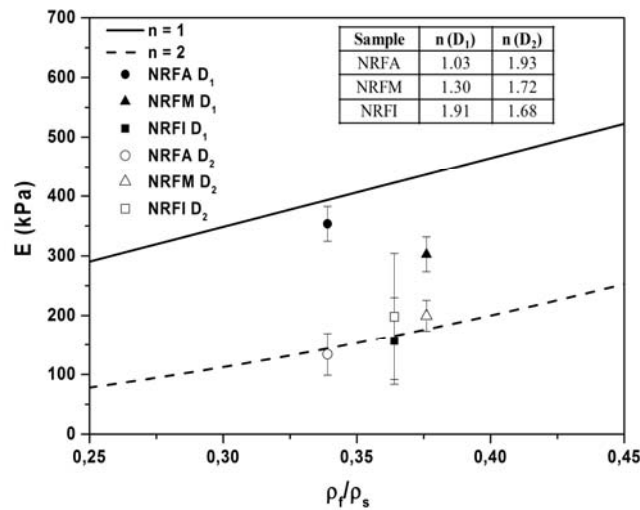


Figure 7.32. Valores experimentales y teóricos predichos para el modelo de celda cubica.

En el segundo modelo empleado para analizar los resultados obtenidos, *Huber y Gibson* utilizan una celda abierta rectangular y por tanto anisotrópica, en lugar de una celda cúbica isotrópica [19]. La ecuación 7.7, que es la empleada para este modelo, es muy similar a la utilizada para el modelo de celda cubica pero introduciendo un parámetro adicional que define el ratio de anisotropía de la espuma (R). En este caso, la carga se aplica a la espuma en la dirección de expansión (D_1) y por tanto R se define como el cociente entre Φ_1 y Φ_2 . Como se muestra en la ecuación 7.7, hay una relación lineal entre el ratio de anisotropía y el módulo de compresión de la espuma.

$$\frac{E_f}{E_s} = C \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2 R \quad (7.7)$$

En la figura 7.33 se representan el módulo de compresión de la espuma tanto en la dirección de expansión (E_1) como en la dirección perpendicular a la de expansión (E_2), ambos divididos por el cuadrado de la densidad relativa frente al ratio de anisotropía. Aunque no existe un ajuste preciso entre los valores numéricos, los resultados sí que muestran de forma clara que la mejora de las propiedades cuando se incrementa el ratio de anisotropía se produce de forma lineal.

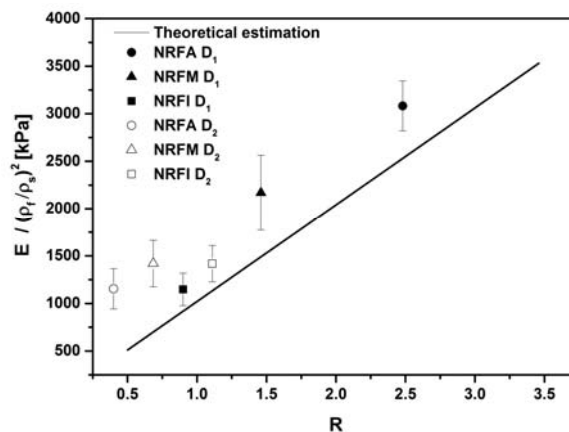


Figura 7.33. Modelo de celda rectangular. Valores teóricos y experimentales.

El modelo de celda rectangular también se puede aplicar para analizar la anisotropía mecánica de las espumas ya que si el módulo de compresión en la dirección de expansión (E_1) es dividido por el módulo de compresión en la dirección perpendicular (E_2) la relación obtenida en este modelo solo depende del ratio de anisotropía, como se observa en la ecuación 7.8. De este modo, es posible comparar los valores teóricos del ratio de anisotropía y los valores experimentales.

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{2R^2}{1 + \left(\frac{1}{R^3}\right)} \quad (7.8)$$

En la Figura 7.34 se representa E_1/E_2 en función del ratio de anisotropía promedio. La línea negra representa los valores teóricos predichos por el modelo. Los símbolos en blanco representan los valores experimentales obtenidos en las espumas de caucho natural producidas en este trabajo. Además, se representan otros valores experimentales obtenidos de la literatura ^[19] con el objetivo de demostrar la validez del modelo para estas espumas poliméricas.

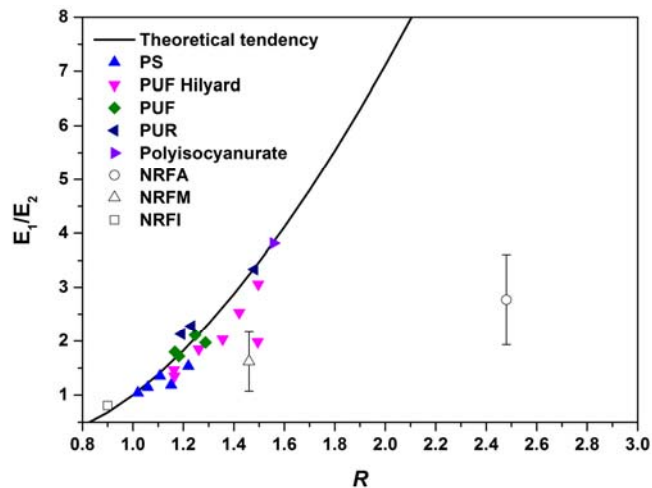


Figura 7.34. Modelo de celda rectangular. Valores teóricos y experimentales. (\blacktriangle) PS ^[20], (\blacktriangledown) PU(F) ^[21], (\blacklozenge) PU(F) ^[22] (\blacktriangleleft) PU(R) ^[22], (\blacktriangleright) polisocianurato ^[23].

Los resultados experimentales obtenidos siguen una tendencia muy diferente a la predicha por el modelo. Esta desviación aumenta cuando se incrementa el ratio de anisotropía de las espumas. Las desviaciones encontradas pueden explicarse por varias razones. Por un lado, porque las espumas de caucho natural desarrolladas en este trabajo están compuestas por celdas parcialmente abiertas, ya que el elevado grado de interconexión se debe a la presencia de pequeñas rupturas en las paredes como las que se observan en la Figura 7.26. De este modo, las celdas responden ante los esfuerzos mecánicos externos no solo mediante deformación por flexión (*bending*) de las aristas sino también mediante el estiramiento (*stretching*) de las paredes de las celdas. Por otro lado, *Huber* y *Gibson* validaron este modelo para espumas poliméricas de baja densidad y con ratios de anisotropía comprendidos entre 1 y 1,5 como se demuestra con los valores representados en la Figura 7.34. Sin embargo, la espuma obtenida en este trabajo con mayor grado de anisotropía (NRFA) presenta valores superiores de anisotropía (≈ 2) y por tanto, fuera del rango citado. Además, las densidades relativas obtenidas se sitúan entre 0,34 y

0,38, fuera también del rango en el que el modelo citado ha demostrado dar buenos resultados. Por último, es importante señalar que este modelo considera una geometría de celda muy simple (prisma rectangular), la cual no se ajusta a la realidad de las estructuras obtenidas que presentan geometrías elípticas o incluso poligonales (Figuras 7.24 y 7.26).

Hay otro modelo en literatura que considera geometrías de celda más complejas como es el caso del modelo descrito por Kelvin (en base tetracaidecaedro) ^[24]. *Sullivan, et al* ^[25,26] modificaron este modelo añadiendo un factor geométrico Q que describe la morfología de las celdas conjuntamente con el ratio de anisotropía (R) aunque ambos parámetros varían de forma independiente. La celda de *Kelvin* y los parámetros que describen su morfología se describen ampliamente en la literatura ^[25,26]. En la Figura 7.35 se muestra una celda en base tetracaidecaedro elongada en 3D dentro de la celda rectangular teórica correspondiente. Las principales dimensiones de esta celda (D , H , L , b y θ) se especifican en la representación 2D de la Figura 7.35.

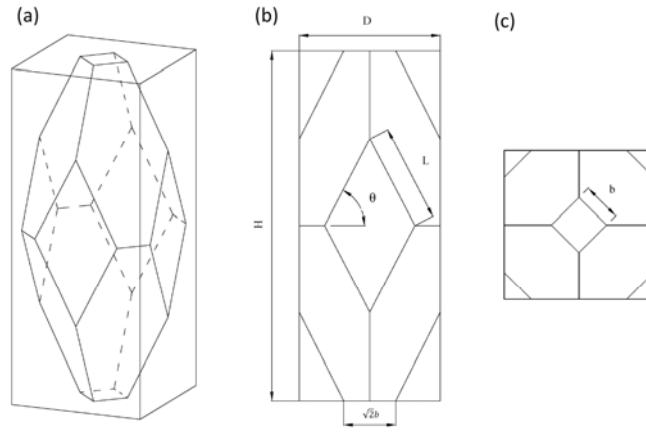


Figura 7.35. (a) Representación del modelo de celda Rectangular y modelo de celda de Kelvin en 3D. (b) Vista frontal en 2D. (c) Vista superior en 2D.

H es la longitud de la celda en la dirección de expansión y D es la longitud de la celda en la dirección perpendicular a la expansión. Q se calcula como el cociente entre b y $L \cdot \cos\theta$ como se muestra en la ecuación 7.9.

$$Q = \frac{b}{L \cos\theta} \quad (7.9)$$

La relación del módulo de compresión en la dirección de expansión (E_1) y el módulo de compresión en la otra dirección (E_2) se expresa mediante la ecuación 7.10.

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{R^2}{4} \left[\frac{\left(2\tilde{Q}^2 R^2 + \frac{64Q^3}{\sqrt{16+\tilde{Q}^2 R^2}}\right) C_1 + \frac{8RC_2\tilde{Q}^3(32+4Q\sqrt{16+\tilde{Q}^2 R^2})}{(4Q+2\sqrt{16+\tilde{Q}^2 R^2})(16+\tilde{Q}^2 R^2)} \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)}{16 C_1 + \frac{8R^3 C_2 \tilde{Q}^5}{(4Q+2\sqrt{16+\tilde{Q}^2 R^2})(16+\tilde{Q}^2 R^2)} \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)} \right] \quad (7.10)$$

En esta ecuación, hay una serie de parámetros adicionales (\tilde{Q} , C_1 y C_2) que en el caso de considerar una sección transversal hipocicloide toman los siguientes valores: $\tilde{Q} = 2 + \sqrt{2}Q$, $C_1 = \sqrt{3} - \pi/2$ y $C_2 = \frac{20\sqrt{3}-11\pi}{2\sqrt{3}-\pi}$.

En trabajos previos Q se ha estudiado para un conjunto de valores: 1, 2 y $\sqrt{2}$ ^[25,26]. En este trabajo el modelo está representado para estos mismos valores y las curvas teóricas finalmente obtenidas se comparan con los resultados experimentales y el modelo de celda rectangular. La densidad relativa que se emplea para el modelo se tomó como la media entre la densidad de las diferentes espumas producidas en este trabajo (NRFI, NRFM y NRFA). Los resultados se muestran en la Figura 7.36.

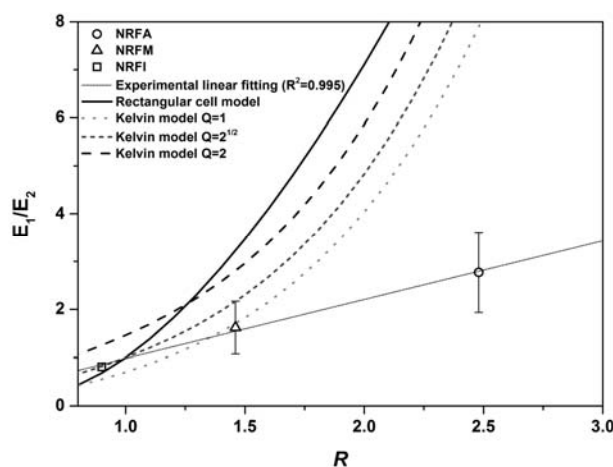


Figura 7.36. Valores teóricos para el modelo de celda rectangular, modelo de Kelvin y valores experimentales.

Por un lado, se puede decir que los valores experimentales se ajustan a los valores teóricos predichos por el modelo de *Sullivan* en el caso de las espumas de baja anisotropía: NRFM y NRFI. Eso puede ser debido a la mayor complejidad de la geometría de celda empleada por este modelo, que proporciona una descripción más precisa de la morfología real de las celdas de las espumas de caucho natural. En literatura se han encontrado resultados similares en los cuales, la relación de módulos obtenida en espumas rígidas y flexibles de baja densidad y con ratios de anisotropía inferiores a 2 se ajustó de manera muy precisa a las predicciones teóricas^[25,27]. Los valores de Q que mejor describen la morfología de las celdas son 1,40 en el caso de la espuma NRFI y 0,93 en el caso de la espuma NRFM.

Por otro lado, las propiedades de la espuma NRFA no se ajustan ni con el modelo de celda rectangular ni con el modelo de *Sullivan*. La relación de módulos experimental es menor que la obtenida por ambos modelos. Sin embargo, las diferencias son menores con respecto al modelo de *Sullivan*.

Por lo tanto, se puede concluir que el comportamiento mecánico de espumas flexibles de media densidad y con altos grados de anisotropía, como las desarrolladas en este trabajo, no se describe muy bien mediante los modelos mencionados. En estos modelos, las curvas teóricas obtenidas evolucionan de manera exponencial mientras que los resultados experimentales

presentan una tendencia lineal como se observa en el ajuste lineal que se representa en la Figura 7.36. En conclusión y para el caso de estos materiales queda pendiente el desarrollo de modelos que puedan dar cuenta de manera más precisa de su comportamiento.

7.3.1.4 Conclusiones

En primer lugar, se ha desarrollado un proceso de fabricación de espumas de caucho natural con distintos grados de anisotropía mediante la restricción de la expansión del polímero dentro de un molde cerrado y mediante el uso de precursores sólidos de la misma geometría pero dimensiones distintas (distinto diámetro y altura). Las propiedades elastoméricas del caucho natural y la reticulación de la matriz polimérica durante el proceso de espumado fueron factores clave para obtener estas estructuras anisotrópicas.

Por tanto, en este trabajo se ha podido establecer una estrategia de control de la estructura celular distinta a la llevada a cabo en los otros trabajos que se presentan en esta tesis (Figura 7.2). En este caso, no se actúa sobre parámetros de la estructura como la densidad celular o el tamaño de celda, sino sobre un parámetro morfológico como es el ratio de anisotropía y que es especialmente interesante para mejorar las propiedades de la espuma en una determinada dirección.

En segundo lugar, la caracterización de la estructura celular en uno de los planos de expansión por análisis de imagen permitió la cuantificación de parámetros de la estructura celular como el tamaño de celda, la densidad de celdas y el ratio de anisotropía. Mediante esta caracterización se cuantificó de modo preciso el ratio de anisotropía de las estructuras obtenidas que varió ostensiblemente desde 0,90 (NRFI) hasta 2,48 (NRFA). Sin embargo, tanto el tamaño de celda bidimensional como la densidad de puntos de nucleación se mantienen constantes, validando parte de las consideraciones teóricas propuestas en el modelo que se plantea en este trabajo (sección 7.3.1.1) para describir el ratio de anisotropía teórico de las espumas producidas. En general, el contenido de celda abierta es alto (alto grado de interconexión) aunque no se generan estructuras de celda completamente abierta. En realidad, son estructuras de celda parcialmente abierta en las que las paredes presentan pequeñas rupturas que hacen que prácticamente todos los poros de la estructura se encuentren interconectados.

Mediante consideraciones geométricas fue posible establecer una relación de anisotropía teórica que se comparó con la relación de anisotropía experimental obtenida mediante análisis de imagen. La predicción teórica encaja bien para las espumas de baja anisotropía (NRFI y NRFM). Sin embargo, la relación de anisotropía teórica de la espuma NRFA es más alta que el resultado obtenido experimentalmente. Esto podría ser debido al hecho de que en esta espuma (NRFA) la probabilidad de que se generen celdas adicionales durante el proceso de expansión es mayor que en otros dos tipos de espumas. El crecimiento de estas celdas adicionales puede impedir el alargamiento de las celdas ya creadas al comienzo del proceso de espumado, reduciéndose el grado de anisotropía.

Finalmente, se realizaron ensayos de compresión en dos direcciones en todas las espumas producidas, a partir de las cuales se obtuvo el módulo de compresión. Con respecto a los

resultados en la dirección de expansión, la conclusión principal es que cuanto mayor el ratio de anisotropía, mayor es el módulo de compresión. Se ha observado que la rigidez de los materiales es proporcional al grado de anisotropía, lo que ha permitido que para una densidad constante se puedan generar materiales con un módulo de elasticidad hasta tres veces mayor que el del material isótropo. Los resultados experimentales se compararon con modelos encontrados en literatura, tales como el modelo de celda rectangular y el modelo de *Sullivan*. Los resultados experimentales parecen encajar bien con el modelo de *Sullivan* cuando se consideran bajos ratios de anisotropía. Este es el caso de las espumas NRFI y NRFM. Sin embargo, cuando se consideran altas anisotropías (espuma NRFA) el resultado experimental está lejos de ambas predicciones. Por tanto, se podría concluir que los modelos planteados en literatura para describir estructuras anisotrópicas son únicamente validos cuando se consideran espumas con bajas anisotropías. A partir de anisotropías mayores que 1,5 se comienza a producir un claro desvío entre las predicciones y los resultados experimentales. Sin embargo, sería necesario realizar trabajos más detallados para confirmar estos resultados en el que se fabriquen espumas con un abanico más amplio de anisotropías y densidades que permitan corroborar lo que se ha planteado en este trabajo. Este es por tanto, uno de los trabajos que se plantean desarrollar en el futuro para continuar esta línea de investigación.

7.3.2 Espumas de caucho natural reticuladas físicamente: Irradiación con electrones

En este trabajo se han fabricado espumas de caucho natural reticuladas mediante irradiación con electrones de alta energía. Este trabajo tiene dos objetivos fundamentales:

1. Uno de ellos es *independizar el proceso de espumado del proceso de reticulación del polímero*, lo cual es difícil de conseguir en procesos de reticulación químicos donde las dos reacciones (descomposición del agente de reticulación y del agente espumante) se solapan. El trabajo presentado en la sección 7.3.1 donde se producían espumas de caucho natural vulcanizado es un claro ejemplo. El proceso de fabricación empleado en este trabajo y que se explicó con más detalle en la sección 5.2.3 ha permitido separar temporalmente ambos fenómenos lo cual permite ejercer un control más efectivo sobre las propiedades óptimas que tiene que tener el polímero antes de que se produzca su expansión.
2. El segundo objetivo es ser capaces de *establecer un control sobre la estructura celular* en este tipo de procesos. Para ello es necesario determinar en primer lugar, si los materiales basados en caucho natural irradiados con distintas dosis han sufrido cambios estructurales significativos (reticulación) y en segundo lugar, observar que tipo de cambios se han producido en la espuma (grado de expansión) y en la estructura celular (densidad celular, tamaño de celda, morfología de las celdas etc.). Por último, se correlacionaran estos cambios con los parámetros de producción (dosis de irradiación) y con las propiedades del polímero (grado de reticulación) para obtener finalmente una comprensión de la relación *proceso-estructura* que nos permita controlar de manera más efectiva no solo la estructura celular sino también el grado de expansión en este tipo de materiales. En la Figura 7.37 se representa un esquema donde se muestra las estrategias empleadas en este trabajo para poder ejercer un control efectivo sobre la estructura celular de los materiales.

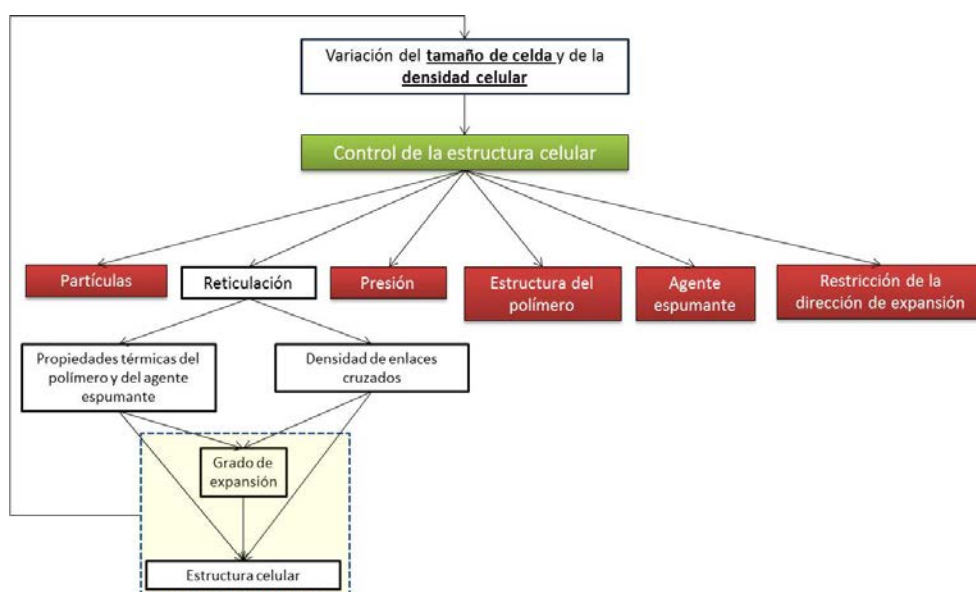


Figura 7.37. Estrategia empleada en este trabajo para controlar la estructura celular final.

Para observar las modificaciones ejercidas en el polímero tras el proceso de irradiación se han realizado en primer lugar ensayos de DSC y TGA que permiten evaluar si transiciones térmicas características del polímero como su *temperatura de transición vítrea* o su *temperatura de degradación* se han modificado. Además, se han realizado estos mismos ensayos sobre los materiales mezclados con la azodicarbonamida para evaluar si el proceso de descomposición del agente espumante se ve afectado de algún modo por el proceso de irradiación (cambios en la temperatura de descomposición del agente espumante y en la energía intercambiada en el proceso). En segundo lugar, se ha medido la densidad de enlaces cruzados mediante la ecuación de *Flory-Rhener* (sección 6.7).

Tras esta caracterización se fabricaron las espumas mediante cinéticas de espumado (espumas fabricadas a distintos tiempos) con los materiales irradiados con distintas dosis. Las espumas obtenidas se caracterizaron mediante medidas de densidad (método geométrico) y mediante análisis de imagen de la estructura celular.

En las siguientes secciones se muestran los resultados obtenidos en cada una de las caracterizaciones llevadas a cabo.

7.3.2.1 Estudio de las propiedades térmicas (TG y DSC)

En primer lugar se ha realizado un estudio de las propiedades térmicas de las láminas de caucho natural sin agente espumante y en segundo lugar, de las láminas de caucho natural mezcladas ya con el agente espumante (10 phr). En este segundo caso el estudio se centra especialmente en el proceso de descomposición de la azodicarbonamida.

- Láminas de caucho natural sin agente espumante

Se ha realizado un estudio mediante TGA de las láminas de caucho natural irradiadas con distintas dosis y sin irradiar para verificar si se producen cambios en la descomposición térmica del polímero. Las gráficas correspondientes a este estudio se muestran en la Figura 7.38.

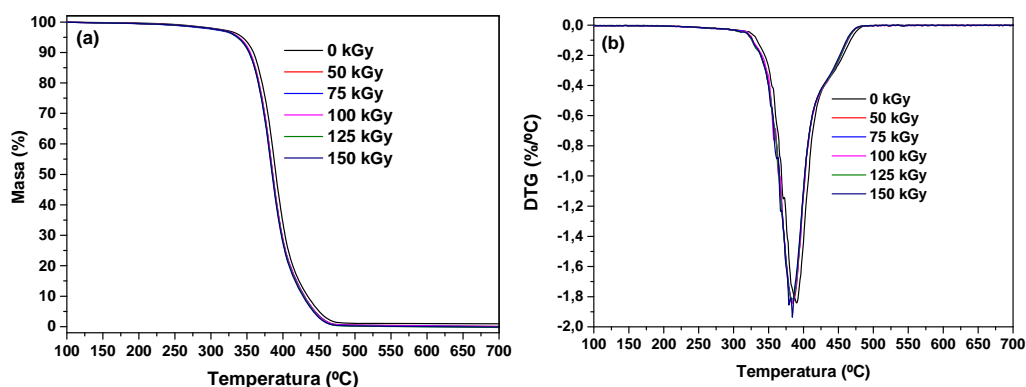


Figura 7.38. (a) Curvas TGA y (b) DTG para las planchas de caucho natural irradiadas a distintas dosis y sin irradiar.

Se puede observar en las curvas de TGA (Figura 7.38a) que en todos los casos el proceso de descomposición del caucho natural tiene lugar en una sola etapa y que no se aprecian cambios

significativos en su comportamiento térmico ya que el proceso de pérdida de masa es similar para todas las muestras irradiadas. Sin embargo, se puede observar una pequeña desviación en la curva del caucho natural sin irradiar (0 kGy) ya que se desplaza ligeramente hacia la derecha (temperaturas mayores). En la Figura 7.38b se muestran además, las curvas de DTG que se obtienen a partir de las curvas de TGA mediante el cálculo de la primera derivada de la variación de pérdida de masa con respecto al tiempo o la temperatura (dm/dT). Tal y como ocurre con las curvas de TGA, las curvas de DTG muestran comportamientos similares independientemente de la dosis de irradiación empleada, aunque la desviación que se observó en la curva de TGA en la muestra sin irradiar también se aprecia en la curva de DTG. La degradación térmica de todas las muestras ocurre entre 320°C y 475°C produciéndose una pérdida de masa cercana al 95% en este intervalo de temperaturas. Esta pérdida de masa como ya se ha mencionado anteriormente se debe a la descomposición térmica del caucho natural en monómeros, dímeros, trímeros, etc. En estas curvas de DTG se observa un pico secundario entre 430 y 475°C el cual generalmente se atribuye a una descomposición más lenta de cadenas poliméricas o residuos poliméricos altamente reticulados ^[28-30]. La temperatura de degradación del polímero se ha calculado como el punto de inflexión de las curvas de TGA (punto máximo en las curvas de DTG) y los valores obtenidos se muestran en la Tabla 7.7. Las muestras irradiadas con distintas dosis presentan temperaturas de degradación muy similares entre ellas (en torno a 384°C) mientras que la muestra sin irradiar presenta una mayor temperatura de degradación, 388°C. En conclusión, los resultados obtenidos muestran que el proceso de irradiación tiene una cierta influencia sobre la descomposición térmica del caucho natural ya que la muestra sin irradiar es un poco más resistente (degrada a temperaturas mayores) que las muestras irradiadas. Sin embargo, no se observan variaciones en la temperatura de descomposición del caucho natural con el aumento de la dosis de irradiación.

En la Figura 7.39 se muestran las curvas de DSC obtenidas para los mismos materiales.

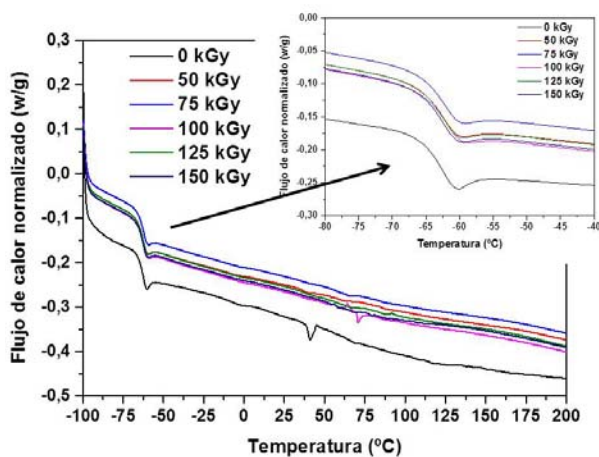


Figura 7.39. Curvas de DSC del caucho natural irradiado en distintas dosis y sin irradiar.

En todas las curvas de la Figura 7.39 se observa la transición vítrea del caucho natural (T_g) que es acompañada de una variación de la capacidad calorífica de la muestra. La transición aparece, por tanto, como una discontinuidad en la línea base de la curva ^[31,32]. Cuando la temperatura del polímero se sitúa por debajo de la T_g hay relativamente poco movimiento molecular y los

segmentos de las cadenas del polímero se encuentran congelados, siendo capaces de vibrar únicamente en posiciones fijas, pero sin producirse reordenamientos. Cuando se incrementa la temperatura por encima de la T_g , la amplitud de vibraciones aumenta y es posible el movimiento ocasional de los segmentos de las cadenas. Cuanto más flexible es la cadena del polímero, como en el caso del caucho natural que es un elastómero, más baja será la temperatura a la que se produzca esta transición térmica [33]. La temperatura de transición vítrea es un parámetro muy importante para elastómeros como el caucho natural para determinar muchas de sus propiedades, como la resiliencia y la resistencia a abrasión [32]. En los materiales estudiados en este trabajo no se aprecian cambios significativos en la T_g ya que para todas las dosis de irradiación empleadas se encuentra alrededor de -62°C . La T_g se tomó en el punto de inflexión de las curvas de DSC y los valores obtenidos se muestran en la Tabla 7.7.

Tabla 7.7. Datos obtenidos mediante las curvas de TGA y DSC.

Dosis de irradiación (kGy)	T_g ($^\circ\text{C}$)	Temperatura de degradación ($^\circ\text{C}$)
0	-62,5	388,3
50	- 62,5	383,1
75	- 62,2	384,3
100	- 61,2	384,0
125	- 62,5	383,2
150	- 62,5	383,9

Por tanto, y como conclusión general tras este primer análisis, se puede decir que la dosis de irradiación empleada en las láminas de caucho natural no influye de manera significativa en las propiedades térmicas del polímero.

- Láminas de caucho natural con agente espumante

La misma caracterización térmica que se llevó a cabo en el apartado anterior también fue realizada para las láminas constituidas por una mezcla de caucho natural y agente espumante (ADC) sometidos a distintas dosis de irradiación. Este estudio fue realizado con el objetivo de evaluar si hay cambios en el comportamiento térmico del polímero tras ser irradiado con distintas dosis y cuando lleva incorporado las partículas del agente espumante químico y si además, se producen cambios en la descomposición térmica del agente espumante. En principio no cabe esperar que exista algún tipo de interacción química entre la matriz polimérica de caucho natural y las partículas de ADC pero el proceso de irradiación y los cambios estructurales ejercidos en el polímero tras el mismo (reticulación) podrían producir cambios inesperados en este comportamiento.

Como en las láminas de caucho natural, primero se ha realizado el estudio de TGA, como se muestra en la Figura 7.40.

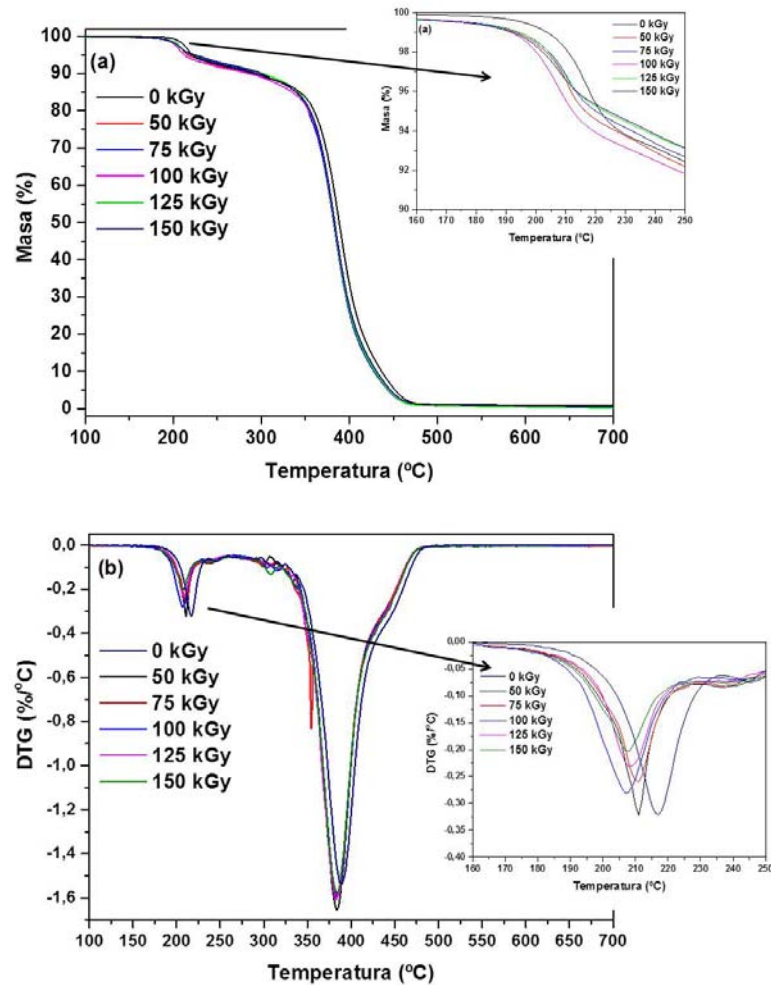


Figura 7.40. (a) Curvas de TGA y (b) DTG para las planchas de caucho natural con ADC irradiadas a distintas dosis y sin irradiar.

Como se puede observar en la Figura 7.40, tanto las curvas de TGA como las curvas de DTG presentan comportamientos similares para todas las muestras analizadas. Sin embargo, como también se observó en la Figura 7.38, existen pequeñas variaciones en el caucho natural sin irradiar. Se puede observar dos intervalos de pérdida de masa, el primer intervalo ocurre entre 190 y 220°C y el segundo ocurre entre 320°C y 475°C. El primer intervalo es característico de la descomposición del agente espumante (ADC) en gases y el segundo es debido a la descomposición térmica del caucho natural, como ya se observó en la Figura 7.38. Si en primer lugar nos centramos en la descomposición asociada al caucho apreciamos que no hay cambios significativos en las propiedades del caucho natural cuando se introducen las partículas de ADC, como se puede observar mediante una comparación entre los valores de descomposición de caucho sin partículas de ADC (Tabla 7.7) y con partículas de ADC (Tabla 7.8). La temperatura media de máxima descomposición de las láminas de caucho natural sin ADC es de $384,5 \pm 1,9^\circ\text{C}$ y la temperatura media obtenida para las láminas de caucho natural cuando se introduce las partículas de ADC es de $384,7 \pm 2,2^\circ\text{C}$. Además, tampoco se ha observado un cambio en la T_g del caucho natural cuando se introducen las partículas de ADC, la cual en este caso también se mantuvo alrededor de $-62,0^\circ\text{C}$.

Tabla 7.8. Datos obtenidos mediante las curvas de TGA y DSC para las láminas de caucho con partículas de ADC.

Dosis de irradiación (kGy)	T_g (°C)	Temperatura de degradación (°C)
0	-62,8	389,0
50	-62,5	383,4
75	-62,2	384,2
100	-62,5	384,6
125	-61,7	382,7
150	-62,0	384,2

En segundo lugar, el análisis se va a centrar en analizar si la irradiación influye en el proceso de descomposición de la ADC. Para ello en la Tabla 7.9, se muestran las cantidades de ADC (% en peso) reales introducidas en cada lámina, los valores del *onset* de la descomposición y la temperatura del máximo (DTG).

Tabla 7.9. Parametros termicos de las planchas de caucho natural con ADC.

Dosis de irradiación (kGy)	% de ADC	Onset (°C)	Temperatura de máxima descomposición de la ADC (°C)
0	8,1	204,6	217,1
50	9,1	202,8	212,4
75	8,6	202,9	212,8
100	9,3	198,9	208,9
125	8,1	201,4	210,7
150	8,2	199,6	209,6

Se puede observar que el porcentaje de ADC varía de manera considerable entre cada una de las muestras producidas, llegando a producirse diferencias de más de 1% entre la muestra irradiada a 100 kGy (9,32 %) y la muestra irradiada a 125 kGy (8,09 %). Esta diferencia puede ser debida a que el proceso de mezcla empleado en la fabricación de las láminas, el cual se llevó a cabo en un mezclador interno, se realizó a muy baja temperatura (60°C) para evitar la descomposición previa del agente espumante y por tanto, es posible que el grado de homogeneidad en la dispersión de la ADC no sea tan bueno como sería deseable.

En cuanto a la medida del *onset*, no se observa una tendencia clara en cuanto a cómo evoluciona con la dosis de irradiación empleada y tampoco se observan variaciones apreciables entre los valores obtenidos ($\approx 4^\circ\text{C}$). El menor valor se observa en la muestra irradiada a 100 kGy (198,9°C) y el mayor en la no irradiada (204,6°C). La temperatura máxima de descomposición de la ADC presenta un comportamiento similar al *onset* ya que se observan pequeñas variaciones con el aumento de la dosis de irradiación pero tampoco sigue una tendencia clara. Es importante señalar que de acuerdo con la hoja técnica, la temperatura de descomposición de la ADC se sitúa alrededor de los 220°C. Como se puede observar para todas las muestras la temperatura de descomposición de la ADC es aproximadamente 10°C más baja que la descrita en la hoja técnica lo que se atribuye a la presencia de ZnO en las formulaciones, que es un catalizador de la descomposición de la ADC introducido en los precursores. Además se puede observar que la muestra sin irradiar presenta una temperatura de descomposición de la ADC (valor tomado en el punto máximo) más elevada que para las muestras irradiadas. Este comportamiento puede ser debido a que aparte del óxido de zinc la irradiación también actúa como activador de la ADC.

Además del análisis térmico por TGA también se realizó un análisis por DSC de las láminas de caucho con ADC. En la Figura 7.41 se muestra la gráfica de DSC de las láminas de caucho con ADC sometidas a distintas dosis de irradiación de electrones.

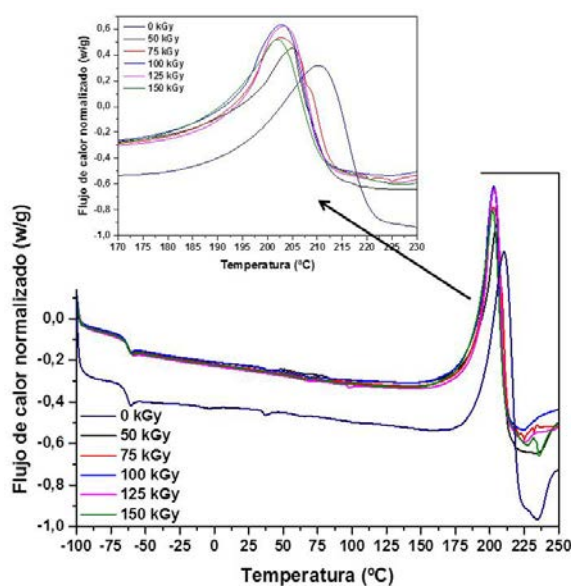


Figura 7.41. Curvas de DSC de las plancha de caucho natural con ADC.

Se puede observar que las curvas poseen el mismo comportamiento para todas las muestras analizadas, es decir, que con el aumento de la dosis de irradiación no hay una modificación apreciable de las características térmicas del material. Todas ellas presentan una transición en torno a -62°C que se corresponde con la transición vítrea del polímero y que se comentó con más detalle en los apartados anteriores. Además se observa un pico exotérmico en torno a 200°C que se corresponde a la descomposición del agente espumante. En este caso el análisis se va a centrar en el proceso de descomposición de la ADC y por tanto los parámetros que se van a extraer de la curva de DSC son los referentes al pico exotérmico. Estos datos se muestran en la Tabla 7.10

Tabla 7.10. Parámetros de las curvas de DSC referentes a la ADC.

Dosis de irradiación (kGy)	Onset ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de máxima descomposición de la ADC ($^{\circ}\text{C}$)	Energía específica (J/g)
0	191,8	210,2	102,7
50	189,1	205,6	123,6
75	190,9	203,1	122,8
100	190,1	203,2	132,1
125	192,2	203,9	118,7
150	186,5	202,3	108,0

En primer lugar se puede apreciar como hay una clara discrepancia entre los valores del *onset* de descomposición de la ADC para las muestras analizadas por TGA y las muestras analizadas por DSC. En este último caso, el *onset* se desplaza unos 10°C por debajo de los valores medidos mediante TGA. Estas diferencias pueden ser debidas a las grandes diferencias existentes entre

ambos tipos de medidas y a que la velocidades de calentamiento son diferentes (20°C/min en el caso del TGA y 10°C/min en el caso del DSC) lo cual puede ocasionar que la cinética de descomposición sea distinta. En este caso, tampoco se observan diferencias apreciables entre las láminas fabricadas con distintas dosis situándose el rango de variación en torno a los 4°C. El valor más bajo también se obtuvo para la muestra irradiada a 150 kGy. La temperatura en el punto máximo del pico también presenta rangos de variación similares a los que se producen en el *onset*. Sin embargo, la muestra sin irradiar presenta una temperatura en el punto máximo del pico de descomposición superior a las muestras irradiadas. En cuanto a los valores de energía específica, aquí sí que se observan diferencias notables entre los materiales, siendo la muestra irradiada a 100 kGy la que presenta el valor más elevado (132,1 J/g) mientras que la muestra sin irradiar presenta el valor más bajo (102,7 J/g). La reacción de descomposición de la ADC se vuelve cada vez más exotérmica a medida que aumentamos el grado de irradiación hasta un valor (100 kGy) en el que se revierte la tendencia y la energía desprendida en el proceso comienza a disminuir de nuevo hasta valores similares a los de la muestra sin irradiar. Este resultado no se puede considerar concluyente puesto que no se dispone de una estadística experimental suficientemente amplia como para confirmarlo pero es una línea de trabajo de interés, ya que los resultados parecen indicar que la irradiación con electrones afecta a las cinéticas de descomposición de la ADC.

7.3.2.2 Análisis de la densidad de reticulación

La dosis a la cual un material como el caucho natural es sometido a irradiación puede influir directamente en el espumado final de la matriz polimérica así como en la estructura celular de la espuma, ya que a través de este proceso se produce la reticulación del material y por tanto, una modificación en la estructura molecular del polímero. Con el objetivo de estudiar la influencia de la dosis de irradiación en el grado de reticulación del caucho natural, se han realizado medidas de la densidad de enlaces cruzados en las láminas irradiadas con distintas dosis. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7.42.

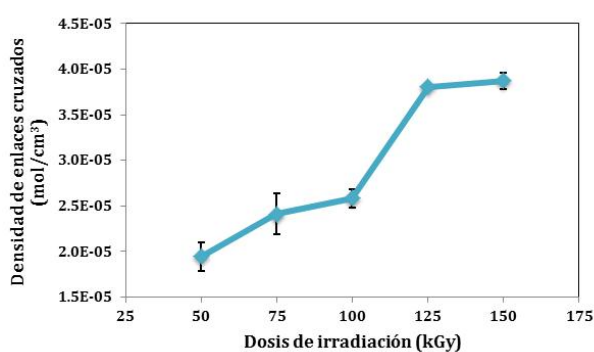


Figura 7.42. Densidad de enlaces cruzados frente a la dosis de irradiación.

Se pueden emplear distintos métodos para la reticulación del caucho natural como ya se comentó en la sección 3.3.3, los cuales pueden ofrecer distintos niveles de rendimiento cuando actúan sobre la misma matriz polimérica (en este caso caucho natural). Mediante los valores representados en la Figura 7.42 se puede decir que la irradiación con electrones de alta energía

es un método eficaz para reticular el caucho natural ya que con el aumento de la dosis de irradiación se produce un aumento progresivo en la densidad de enlaces cruzados. A partir de 125 kGy se podría decir que se alcanza un régimen estacionario ya que no se aprecia un aumento considerable en los valores obtenidos. Sin embargo, serían necesarios más datos (en dosis de irradiación mayores) para poder confirmar esta tendencia y afirmar que 125 kGy es la dosis de irradiación a la que se produce el grado de reticulación máximo para este tipo de caucho. Por otro lado, los resultados obtenidos presentan la mismas tendencias que trabajos anteriores descritos en literatura, en los cuales, a partir de 100 kGy tanto la densidad de enlaces cruzados como el contenido de gel del caucho natural permanece prácticamente constante ^[34-37]. Sin embargo, cuando se comparan los valores absolutos obtenidos con los de literatura ^[37] a las mismas dosis de irradiación (50, 100 y 150 kGy), se observa que las magnitudes obtenidas son distintas. Los valores obtenidos en literatura son mayores a los obtenidos en este trabajo. Estas desviaciones pueden ser debidas al tipo de caucho empleado ya que en este trabajo se ha utilizado el crepe claro brasileño y en el trabajo mencionado se utiliza el Crep 1X. Además, este tipo de ensayo es susceptible a diversos errores experimentales que pueden dificultar las comparaciones entre trabajos de diferente procedencia.

En este trabajo no se han realizado ensayos mecánicos de tracción sobre las láminas de caucho natural irradiadas, debido a que existe una gran discontinuidad en la superficie de las mismas lo que podría conducir a resultados no muy fiables. Sin embargo, de acuerdo con resultados obtenidos en literatura, en general cuando se aumenta la dosis de irradiación se observa un aumento tanto en el esfuerzo de tracción como en la elongación a ruptura ^[34-37]. Las mejoras mecánicas generadas en el polímero con el aumento de la dosis de irradiación están relacionadas con el aumento de la densidad de enlaces cruzados.

7.3.2.3 Estudio del grado de expansión

En la sección previa se ha visto como variando la dosis de irradiación a la que se someten las láminas de caucho natural, el grado de reticulación (o en este caso, la densidad de enlaces cruzados) varía notablemente. Esta variación del grado de reticulación es de esperar que produzca variaciones importantes en la viscosidad de la matriz polimérica y por tanto, en su capacidad para expandir mediante los gases generados en la descomposición de la azodicarbonamida ^[38]. En la Figura 7.43 se pueden ver las fotos de todas las espumas fabricadas mediante el proceso de espumado que se explicó con detalle en la sección 5.2.3, y en el que se sumergen precursores sólidos de 20x20x2 mm en un baño de silicona calentado a 231°C. En este baño, la transferencia térmica se produce tan rápidamente que el proceso de expansión tiene lugar en un tiempo mucho más bajo que en los otros procesos descritos en esta tesis (secciones 5.2.1 y 5.2.2) donde el proceso de expansión se producía en hornos de convección y prensas de platos calientes. No se han incluido las espumas fabricadas a partir del polímero sin irradiar (0 kGy) porque tras su expansión se producía casi de forma inmediata el colapso de la estructura.

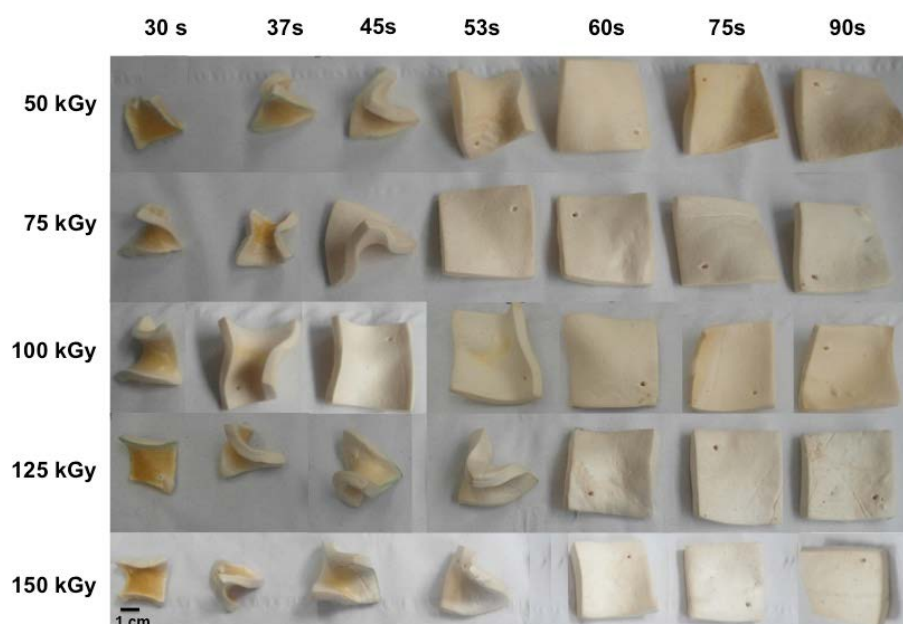


Figura 7.43. Fotos de las espumas producidas.

Algunas espumas presentan una deformación característica como se puede ver especialmente en las espumas fabricadas en los tiempos más bajos (30, 37, 45 y 53seg.). Esto es debido a que el proceso de expansión comienza en los extremos del precursor y posteriormente se propaga hacia el centro, como ya se comentó en la sección 5.2.3. Cuando el proceso de espumado se detiene antes de que se haya producido la expansión homogénea de todo el precursor, la espuma final resultante presenta este tipo de deformación.

De forma cualitativa se puede ver como en general, el grado de expansión evoluciona con el tiempo de espumado hasta un determinado tiempo a partir del cual se mantiene prácticamente constante. Sin embargo, el grado de expansión máximo alcanzado para cada dosis de irradiación parece que varía. Mediante las imágenes representadas en la Figura 7.43 no es posible cuantificar este fenómeno de forma precisa por lo que se hicieron medidas de la densidad geométrica de las espumas (representadas frente al tiempo de espumado en la Figura 7.44.a) a partir de las cuales se calculó el grado de expansión volumétrico (ER) mediante el cociente entre la densidad del caucho sólido (930 kg/m^3) y la densidad de la espuma ($ER = \rho_s / \rho_f$). Los valores de ER se representan de la misma manera frente al tiempo de espumado en la Figura 7.44.b.

En las gráficas de la Figura 7.44 se puede observar ya de forma cuantitativa como la dosis de irradiación, y por tanto, el grado de reticulación afecta de forma notable al grado de expansión de la espuma y a su evolución temporal. Al igual que en el caso de la Figura 7.43, no se han incluido las espumas fabricadas con el polímero sin irradiar (0 kGy) porque resultó muy difícil cuantificar su grado de expansión al ser estructuras completamente colapsadas.

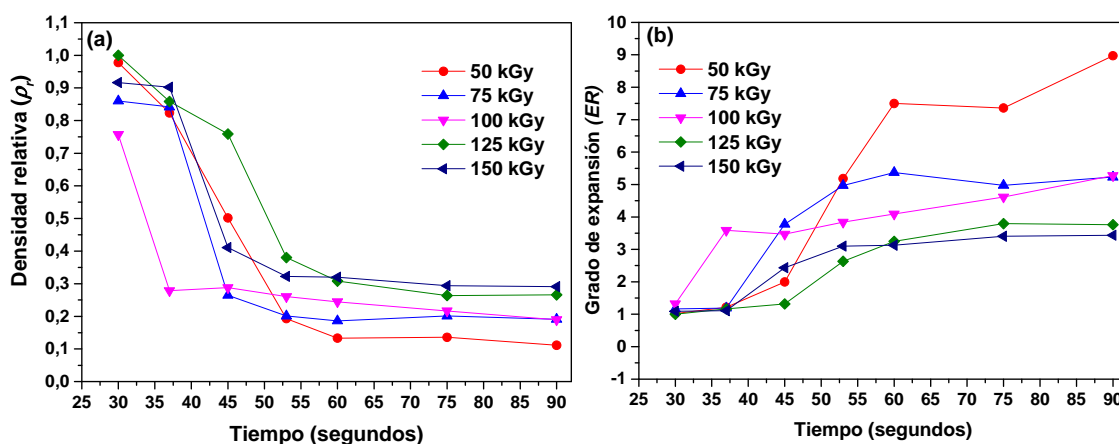


Figura 7.44. (a) Densidad y (b) grado de expansión en función del tiempo para las espumas de caucho natural irradiadas a distintas dosis.

Mediante los valores representados en la Figura 7.44 se confirma que para cada uno de los materiales considerados (irradiados con distintas dosis) se produce una disminución gradual de la densidad al aumentar el tiempo de espumado. Esta disminución tiene principalmente lugar en el intervalo entre 30 (tiempo inicial considerado) y 53 segundos. A partir de este punto la densidad de la espuma (o su grado de expansión, Figura 7.44b) se mantiene prácticamente constante. Sin embargo, y a pesar de que la tendencia general es muy similar en todos los casos, se puede observar que el grado de expansión máximo que es capaz de alcanzar estas espumas (el cual se produce en 60 seg) depende de la dosis de irradiación aplicada. En este tiempo, las mayores densidades son obtenidas para las muestras irradiadas con 150 kGy ($\approx 300 \text{ kg/m}^3$), mientras que las menores densidades son alcanzadas por la muestra irradiada con 50 kGy ($\approx 100 \text{ kg/m}^3$). Este comportamiento podría ser explicado a través de dos factores: en primer lugar, que exista alguna modificación en la cinética de descomposición de la azodicarbonamida con la dosis de irradiación y en segundo lugar, que las propiedades del polímero cambien debido al proceso de reticulación experimentado tras el proceso de irradiación.

En cuanto al primer factor, como se ha podido observar en las medidas de análisis térmico realizadas sobre las láminas de caucho natural y ADC (sección 7.3.2.1.2), no hay una influencia clara en el proceso de descomposición de la ADC por el proceso de irradiación (Figura 7.40 y 7.41). Por el contrario, y en lo que se refiere al segundo factor, el grado de reticulación del polímero (densidad de enlaces cruzados) sí que se vio claramente modificado con las distintas dosis de irradiación empleadas. En la Figura 7.42 se puede ver como la densidad de enlaces cruzados aumenta según aumenta la dosis de irradiación. El aumento de la densidad de enlaces cruzados debe repercutir en un aumento notable de la viscosidad del polímero y en una disminución de su elasticidad y por tanto, de la capacidad de deformación de las cadenas poliméricas^[38-40]. Esta puede ser la razón por la cual en el momento en el que se produce la expansión máxima para todos los materiales (60 seg) el grado de expansión alcanzado es distinto y la espuma más reticulada (la producida a 150 kGy) presenta un grado de expansión más bajo.

Otro aspecto interesante en estas curvas es que las espumas producidas en 30 seg. presentan también grados de expansión distintos pero sin seguir una secuencia lógica ya que la espuma que presenta el mayor grado de expansión es la irradiada a 100 kGy mientras que la espuma que presenta el menor grado de expansión es la irradiada a 125 kGy. Este extraño comportamiento, el cual se ve en cierto modo también reflejado en las espumas producidas entre los tiempos 23 y 53 seg. puede ser debido a la falta de homogeneidad que presentan estas espumas en volumen. Las partes externas generalmente presentan mayores expansiones que las partes internas (como se mostró en la Figura 7.43). Este hecho, junto con el pequeño tamaño de las espumas producidas dificultó de forma notable el proceso de medición de la densidad en las espumas producidas en bajos tiempos de espumado. Sin embargo, las espumas producidas en 53 segundos presentan un grado de homogeneidad mayor y se puede decir que el grado de expansión alcanzado es el mismo en todo su volumen por lo que los datos a partir de este instante son más fiables.

En la Figura 7.45 se muestra la evolución del grado de expansión en función de la densidad de enlaces cruzados para los distintos tiempos de espumado empleados.

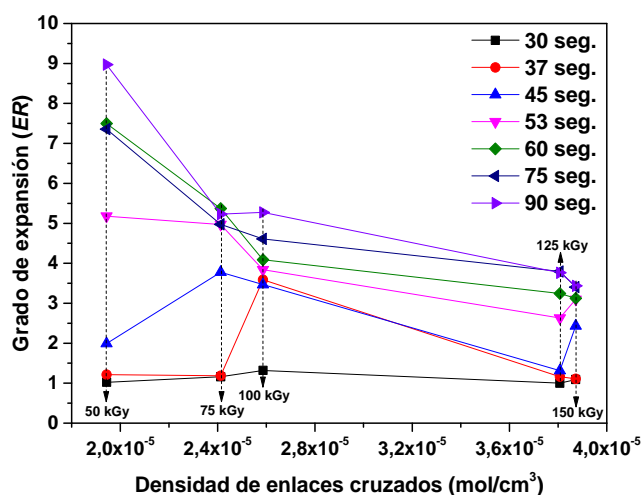


Figura 7.45. Grado de expansión *versus* densidad de enlaces cruzados.

En general, se puede decir que con el aumento de la densidad de enlaces cruzados (dosis de irradiación) se produce una disminución del grado de expansión de las espumas. Sin embargo, hay una variación en este comportamiento dependiendo del tiempo empleado para el proceso de espumación. Por ejemplo, en 37 segundos la expansión máxima se produce cuando el material presenta una densidad de enlaces cruzados cerca de $2,6 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ (100 kGy) mientras que en 53 segundos la expansión máxima se produce a una densidad de enlaces cruzados cerca de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ (75 kGy). A partir de 60 segundos los materiales comienzan a presentar una tendencia muy parecida en la que el grado de expansión alcanza su valor máximo en la menor densidad de enlaces cruzados ($1,6 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$) y al revés, con el aumento de la densidad de enlaces cruzados se observa una disminución del grado de expansión. Las tendencias observadas están de acuerdo con la Figura 7.43. La generación de enlaces cruzados en el polímero resulta en una menor movilidad de sus cadenas que se refleja en su capacidad de

expansión. Por lo tanto, cuando se produce un aumento de la densidad de enlaces cruzados el polímero tiene menos capacidad de expandir.

7.3.2.4 Análisis de la estructura celular

El análisis de la estructura celular se va a centrar en dos aspectos: en primer lugar, en estudiar cómo influye el nivel de irradiación en la estructura celular, lo que es equivalente a decir que se va a estudiar cómo influye el grado de reticulación en la estructura celular ya que se ha visto en la sección 7.3.2.2 que un aumento en la dosis de irradiación produce un incremento en la densidad de enlaces cruzados (Figura 7.42). Para ello se va a realizar una comparativa cualitativa y cuantitativa de las estructuras celulares de las espumas producidas en un tiempo fijo (60 seg) y con distintas dosis de irradiación. En segundo lugar, se evaluará dos de las cinéticas de espumado, concretamente, las realizadas con las espumas irradiadas a 50 kGy y 150 KGy. Para ello, se compararan de forma cualitativa y cuantitativa las estructuras celulares de todos los tiempos de espumado. En este estudio se evaluarán mecanismos claves en la evolución de un proceso de espumado como los de nucleación, crecimiento y degeneración de la estructura celular a través del seguimiento de parámetros de la estructura celular como el tamaño promedio de celda y la densidad celular.

- Influencia de la dosis de irradiación

En cuanto al primer tipo de análisis, en la Figura 7.46 se muestran las estructuras celulares (mediante imágenes de SEM a una magnificación de 250x) de las espumas de caucho natural irradiadas con distintas dosis y producidas a un tiempo fijo de espumado (60 segundos). Además, en esta misma Figura se representa junto con la estructura celular de cada espuma, las distribuciones de tamaño de celda (*bin size*= 20 μm).

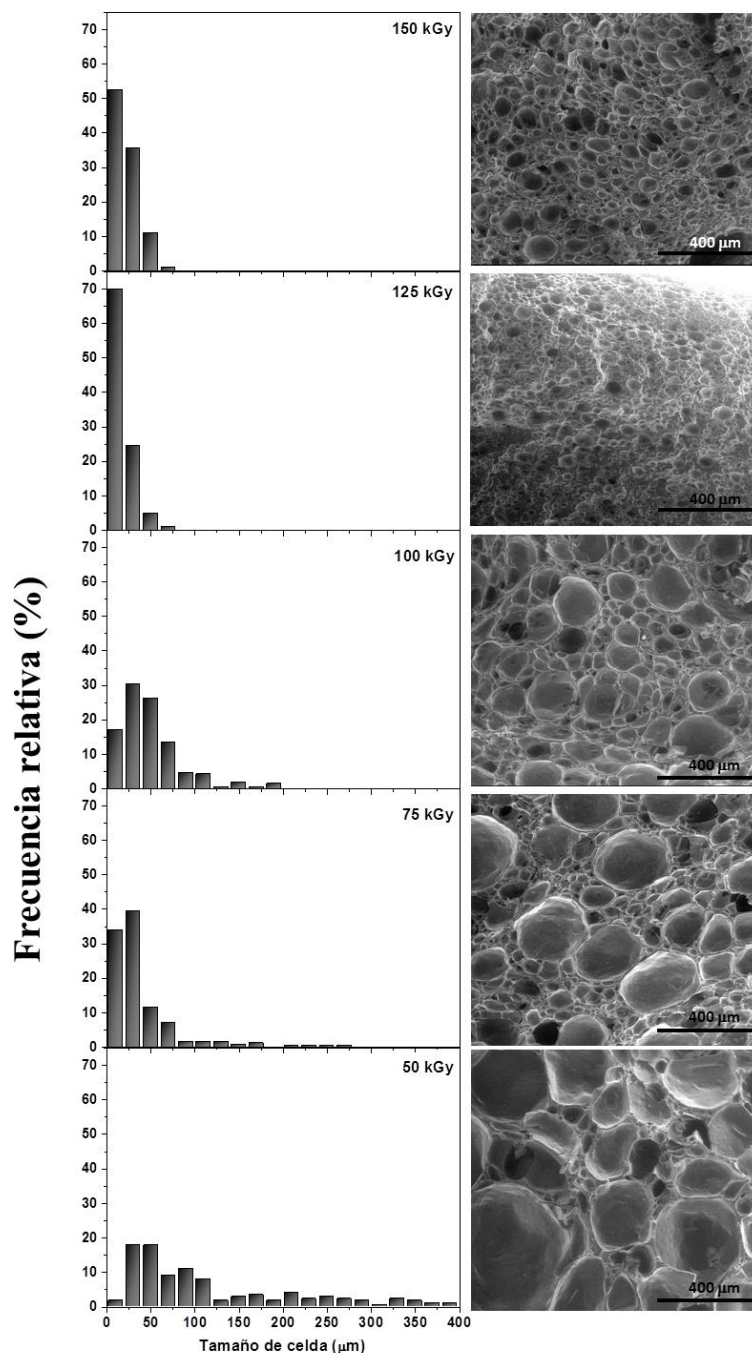


Figura 7.46. Imágenes de SEM de las espumas de caucho natural fabricadas a distintas dosis de irradiación y al mismo tiempo de espumado, 60 segundos.

Las imágenes de SEM muestran una clara influencia de la dosis de irradiación en la estructura celular de las espumas. En general, según aumenta la dosis de irradiación se produce una disminución del tamaño de celda promedio. Sin embargo a partir de 125 kGy las espumas no sufren cambios significativos en la estructura celular ya que la muestra fabricada a 150 kGy presenta una estructura similar a la fabricada a 125 kGy. Las espumas producidas con las dosis de irradiación más bajas (50 y 75 kGy) presentan una estructura bimodal, es decir, están compuestas tanto por celdas muy grandes como por celdas muy pequeñas. En general, las celdas pequeñas forman grupos alrededor de las celdas grandes. Cuando aumenta la dosis de

irradiación se produce una disminución de este fenómeno y como consecuencia, se generan estructuras más homogéneas, como se puede observar en las muestras irradiadas a 125 y 150 kGy. En la Figura 7.47 se puede ver de forma más clara la estructura bimodal que se genera en las espumas producidas con 50 y 75 kGy ya que se muestran imágenes de SEM con menores aumentos (100x) de las que se mostraron en la Figura 7.46.

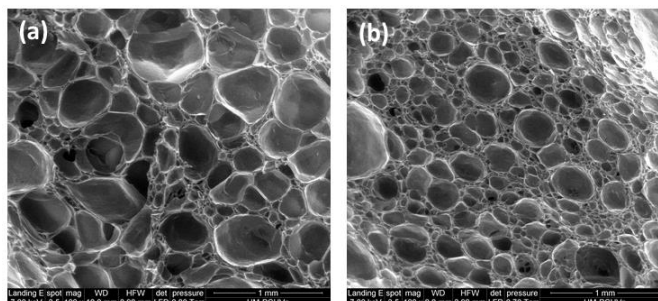


Figura 7.47. Imágenes de SEM de espumas de caucho natural fabricadas a 60 segundos y con dos dosis de irradiación distintas. (a) 50 kGy. (b) 75 kGy.

Con respecto a las distribuciones de tamaño de celda de la Figura 7.46, se puede observar que según aumenta la dosis de irradiación se producen espumas con mayor homogeneidad en cuanto al tamaño de celda, confirmando lo que se observó de forma cualitativa en las imágenes de SEM. La muestra irradiada a 150 kGy presenta una distribución muy homogénea en comparación con el resto de muestras ya que la mayoría de las celdas (> 80%) están localizadas en tamaños de celda entre 20 y 40 μm . Sin embargo, la muestra irradiada a 50 kGy presenta una distribución mucho más ancha que las demás y un elevado porcentaje de celdas (cerca del 35%) presenta tamaños de celda por encima de las 100 μm .

En la Tabla 7.11 se muestran los parámetros de la estructura celular correspondientes a las imágenes mostradas en la Figura 7.46 y obtenidos mediante análisis de imagen. Estos parámetros son el tamaño de celda promedio ($\bar{\Phi}$), los coeficientes de asimetría (AC) y la desviación estándar normalizada (NSD) correspondientes a las distribuciones de tamaño de celda, el ratio de anisotropía promedio (R), la densidad de celdas (N_v) y la densidad de nucleación N_0 . Se incluye además la densidad relativa (ρ_r).

Tabla 7.11. Densidad relativa y parámetros de la estructura celular.

Dosis de irradiación (kGy)	ρ_r	Φ (μm)	Φ/ER	$N_v \times 10^6$ (celdas/cm ³)	$N_0 \times 10^5$ (celdas/cm ³)	NSD	AC	R
50	0,13	135,0	17,6	0,11	8,72	0,95	1,75	1,1
75	0,18	38,0	6,8	2,99	168,14	1,03	3,15	1,1
100	0,23	48,8	11,2	2,39	102,39	0,70	1,83	1,0
125	0,30	18,0	5,4	15,52	526,98	0,63	1,60	0,9
150	0,30	21,6	6,5	25,91	847,29	0,60	0,89	1,0

Como ya se pudo observar en las gráficas de la Figura 7.44, un aumento de la dosis de irradiación produce un aumento de la densidad de la espuma. En este caso, esta tendencia se ha expresado en términos de densidad relativa ($\rho_r = \rho_{\text{espuma}} / \rho_{\text{sólido}}$). Esta pérdida de capacidad de expansión de la espuma cuando aumenta la dosis de irradiación (aumento en el nivel de reticulación) puede ser debido a un aumento de la viscosidad del polímero. Aunque en este trabajo no se han hecho medidas de viscosidad a la temperatura del proceso de espumado que permitirían corroborar esta hipótesis, sí que existen trabajos previos en los que se observa un comportamiento parecido, el cual se atribuye al aumento de viscosidad del polímero^[41,42]. Por lo tanto, para grados de irradiación elevados, la presión generada por los gases producidos en la descomposición del agente espumante no es lo suficientemente alta como para que la matriz polimérica se estire y expanda lo que repercute en espumas con mayor densidad.

En cuanto al tamaño de celda promedio (Φ) se puede observar como disminuye notablemente cuando aumenta la dosis de irradiación, como también se observó en las imágenes de SEM y en las distribuciones de tamaño de celda. Aunque las densidades de las espumas consideradas sean distintas se puede decir que los cambios apreciados en la estructura celular se deben sobre todo a las diferentes dosis de irradiación aplicadas ya que la tendencia es muy similar cuando se normaliza el tamaño de celda con el grado de expansión (Φ/ER). En general, los valores de densidad de celdas (N_v) también aumentan de forma sustancial con la dosis de irradiación empleada. Cuando comparamos, por ejemplo, el N_v de la espuma irradiada a 50 kGy con el de la espuma irradiada a 150 kGy, podemos observar que aumenta cerca de 235 veces cuando sin embargo, el aumento producido en la dosis de irradiación es de tan solo 3 veces (de 50 para 150 kGy).

Se ha realizado un análisis de la influencia de la densidad de enlaces cruzados en el tamaño de celda promedio y la densidad de celdas, el cual se muestra en la Figura 7.48 a través de una gráfica en donde ambos parámetros se representan frente a la densidad de enlaces cruzados.

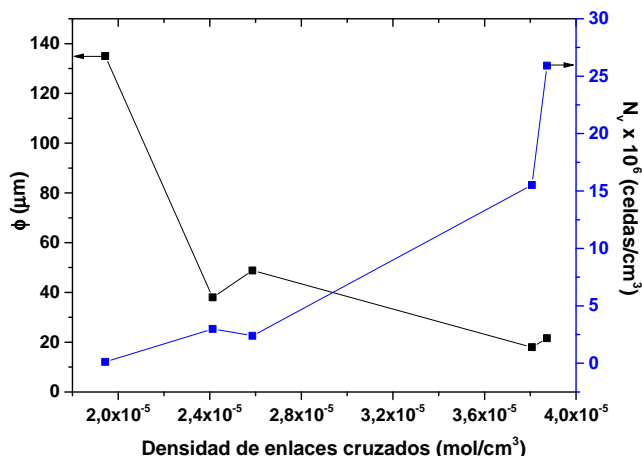


Figura 7.48. Influencia de la densidad de enlaces cruzados en el tamaño de celda promedio y densidad de celda.

Se puede observar como la densidad de enlaces cruzados influye de forma sustancial en los dos parámetros morfológicos de la estructura celular descritos anteriormente. Por un lado, el tamaño de celda disminuye con el aumento de la densidad de enlaces cruzados. Por otro lado, la densidad de celdas aumenta con el aumento de la densidad de enlaces cruzados. Este comportamiento puede ser debido a que se generan una serie de cambios estructurales en el polímero debido a la reticulación por irradiación (aumento de la densidad de enlaces cruzados) que promueven o que aumente la tasa de nucleación de celdas o que se ralenticen los mecanismos de degeneración de la estructura celular. En algún trabajo previo se concluye que lo que realmente sucede es que aumenta la tasa de nucleación^[43]. Sin embargo, parece más lógico pensar que los mecanismos de degeneración de la estructura son los que están teniendo más peso a la hora de definir la estructura final de estas espumas como se podrá ver más adelante (Figura 7.50). Es decir, una menor densidad de enlaces cruzados repercute en que el polímero sea más débil y por tanto, en que las celdas se rompan antes. Por tanto, fenómenos como el de coalescencia son más intensos, provocando la aparición de estructuras como las que se observan en la Figura 7.47.

En cuanto a los parámetros que describen la forma de las distribuciones de tamaño de celda, el coeficiente de asimetría (*AC*) y la desviación estándar normalizada (*NSD*), se puede observar como también varían considerablemente con la dosis de irradiación. Las espumas producidas con dosis de irradiación bajas presentan una distribución con pocas celdas grandes muy separadas del valor medio y por tanto, presentan valores de *AC* altos (>1). Estos valores disminuyen a medida que la dosis de irradiación aumenta debido a que no solo disminuye el tamaño de celda sino que también se homogeneiza considerablemente la distribución. Esta homogeneización de la distribución también se refleja en los valores de *NSD* que pasan de 0,95 para la espuma producida con 50 kGy a 0,60 para la espuma irradiada con 150 kGy.

Por último, cabe destacar que todas las espumas producidas presentan estructuras altamente isotrópicas como se puede confirmar en los valores de *R* que son todos próximos a 1. Esto es debido al proceso de expansión de la espuma que no está restringido en ninguna dirección y por tanto el material crece en todas las direcciones por igual. En otros trabajos previos al realizado

en esta tesis se han encontrado resultados similares pero con espumas de silicona y de polietileno ^[43,44]. Aunque en el caso del trabajo con espumas de silicona se han empleado dosis de irradiación mucho más bajas (entre 10 y 17,5 kGy), se observa una clara influencia de este parámetro en la estructura celular. En este caso, los cambios generados en la estructura celular con el aumento de la dosis de irradiación (distribuciones de tamaño de celda más estrechas, aumento de la densidad de celdas y de la densidad relativa) son explicados en función del incremento en la densidad de enlaces cruzados generado por el aumento de la dosis de irradiación.

- *Influencia del tiempo de espumado*

A continuación se presentan los resultados del estudio cuantitativo de una de las cinéticas de espumado, concretamente, el de las espumas irradiadas con 50 kGy. Este estudio se resume en la Figura 7.49 en el que se muestra la evolución de la estructura celular mediante imágenes de SEM y sus respectivas gráficas de distribución de tamaños de celda. Los tiempos de espumado empleados han sido: 30, 37, 45, 53, 60, 75 y 90 segundos.

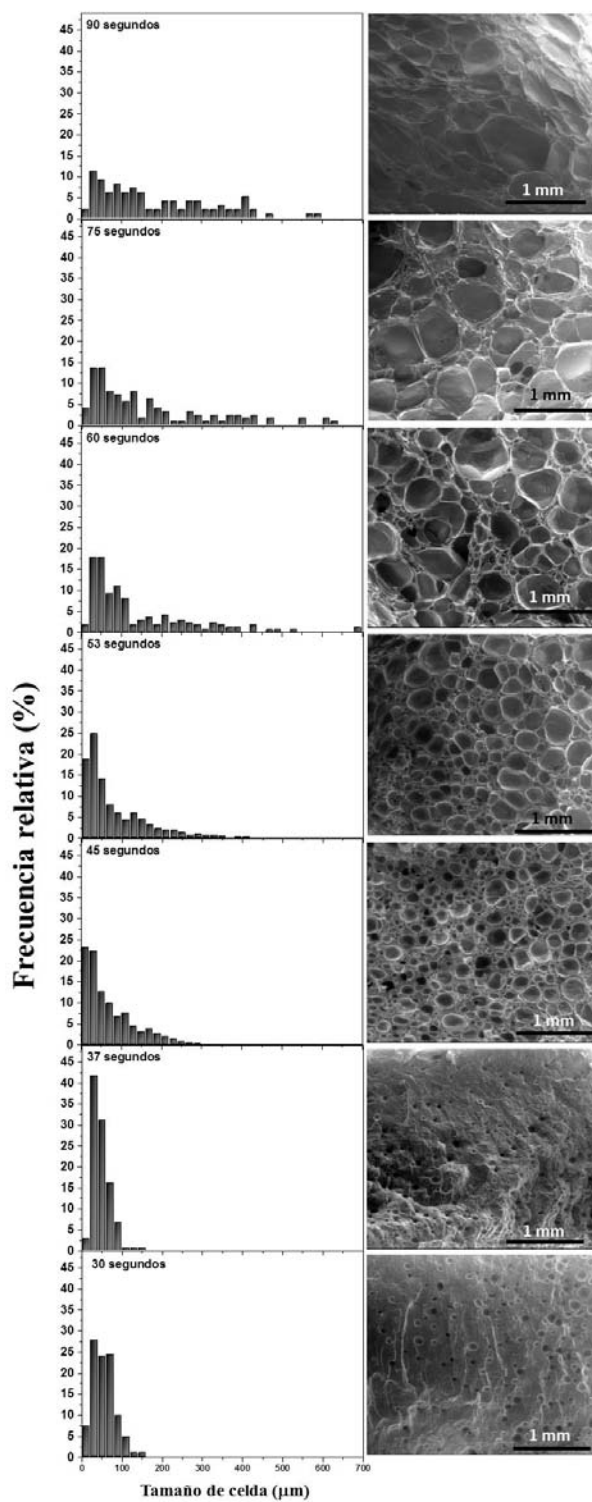


Figura 7.49. Imágenes de SEM de las espumas de caucho natural reticuladas a 50 kGy y fabricadas a distintos tiempo de espumado a una temperatura fija.

En la Tabla 7.12 se resumen los parámetros de la estructura celular de las espumas fabricadas en distintos tiempos de espumado e irradiadas a 50 kGy. En particular se recogen características como la densidad relativa (ρ_r), el tamaño de celda promedio ($\bar{\Phi}$) y sus correspondientes coeficientes de asimetría (AC) y desviación standard normalizada (NSD), el ratio de anisotropía (R), la densidad de celdas (N_v) y la densidad de nucleación (N_0).

Tabla 7.12. Densidad relativa y parámetros de la estructura celular.

Tiempo (segundos)	ρ_r	Φ (μm)	$N_v \times 10^6$ (celdas/ cm^3)	$N_0 \times 10^5$ (celdas/ cm^3)	NSD	AC	R
30	0,94	55,2	0,14	1,49	0,51	0,73	0,98
37	0,79	47,7	0,12	1,49	0,45	1,09	0,94
45	0,48	68,5	0,49	10,37	0,88	1,23	0,93
53	0,18	79,5	0,44	23,76	0,97	1,58	1,06
60	0,13	135,0	0,11	8,72	0,95	1,75	1,09
75	0,13	165,2	0,06	4,97	0,90	1,26	0,97
90	0,11	189,7	0,04	4,23	0,79	1,13	0,93

La densidad relativa de las muestras disminuye notablemente con el tiempo de espumado hasta alcanzar los 60 seg, en donde se producen disminuciones pero menos acusadas.

Los menores tamaños de celda se han obtenido para los tiempos de espumado más bajos (30 y 37 segundos). Con el aumento del tiempo de espumado se produce un aumento del tamaño de celda. Aunque las espumas fabricadas a 60, 75 y 90 segundos presenten densidades parecidas, sus tamaños de celda son muy distintos. El mayor tamaño de celda se observa para la muestra fabricada a 90 segundos, lo cual se debe a que en este intervalo temporal se empiezan a producir los fenómenos de *coalescencia*. En cuanto a la densidad celular, las muestras que presentan mayores valores son las fabricadas a 45 y 53 segundos (cerca de $0,5 \times 10^6$ celdas/ cm^3) mientras que las que presentan menores valores son aquellas producidas en los tiempos de fabricación más elevados, 75 y 90 segundos (cerca de $0,05 \times 10^6$ celdas/ cm^3). La misma tendencia se observa para los valores de densidad de nucleación (N_0).

Por tanto, la evolución del tamaño de celda es distinta a la experimentada por la densidad de puntos de nucleación, lo cual se puede deber a que compiten entre sí dos mecanismos dentro del proceso de espumado como son el proceso de nucleación de celdas y el de degeneración de la estructura. Para observar mejor la evolución de estos mecanismos se han representado en la Figura 7.50 los parámetros: tamaño de celda (Φ), densidad de celdas nucleadas (N_0) y densidad relativa (ρ_r), frente al tiempo de espumado.

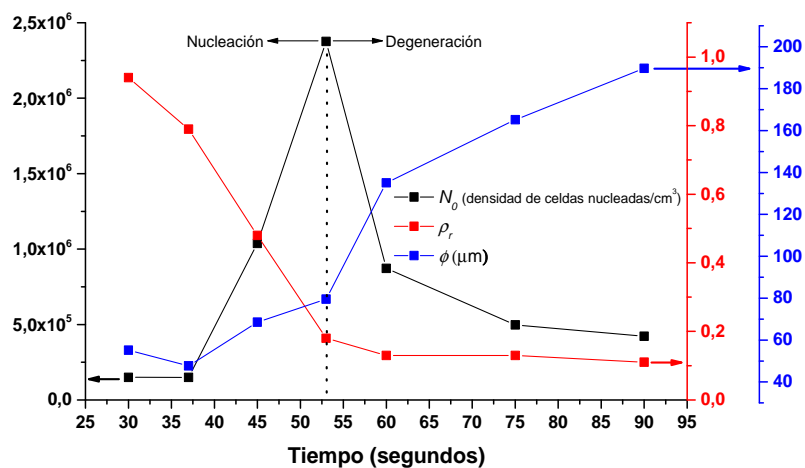


Figura 7.50. Gráfica de evolución de parámetros de la estructura celular (tamaño de celda, densidad de celdas y densidad relativa) frente al tiempo de espumado.

La densidad de puntos de nucleación sube según aumenta el tiempo de espumado, lo cual es lógico porque se producen mayores tasas de descomposición de la ADC (agente espumante auto-nucleante). Debido a que la densidad de la espuma disminuye considerablemente durante los primeros tiempos de espumado, este incremento de la densidad de celdas también lleva asociado un incremento del tamaño de celda. Sin embargo, a partir de un determinado tiempo (53 seg), la densidad de la espuma permanece prácticamente constante, los valores de densidad puntos de nucleación disminuyen drásticamente y el tamaño de celda sigue aumentando. Este hecho se debe a que los mecanismos de degeneración de la estructura celular prevalecen sobre los de nucleación ya que a partir de este tiempo ya se ha descompuesto toda la ADC incorporada al polímero.

Estos resultados podrían confirmar la hipótesis que se estableció anteriormente (sección 7.3.2.4.1) y mediante la cual se explica que los cambios ocurridos en la estructura celular cuando aumenta la dosis de irradiación se deben a una ralentización de los mecanismos de degeneración de la estructura celular. En la gráfica de la Figura 7.50, los mecanismos de degeneración de la estructura celular comienzan a prevalecer sobre los mecanismos de nucleación a partir de 53 segundos y el estudio realizado con espumas producidas con diferentes dosis de irradiación se realizó en un tiempo de 60 segundos.

En cuanto a los parámetros que definen la forma de las distribuciones de tamaño de celda (*NSD* y *AC*) se observan evoluciones distintas. Los valores de *NSD* aumentan con el tiempo de espumado, lo que indica que la homogeneidad de las distribuciones disminuye. Las espumas fabricadas con tiempos superiores a 60 segundos presentan valores de *NSD* superiores a 0,90. Los valores de *AC* para todas las muestras son positivos y en general mayores que 1. Como se observa en las gráficas de distribución de tamaño de celda (Figura 7.49), las celdas grandes se encuentran más separadas de la media que las celdas pequeñas lo cual explica estos valores de *AC*. Como cabría esperar por las características inherentes de este proceso de espumado, todas las muestras presentan estructuras celulares isotrópicas, ya que no se ha restringido la expansión de la espuma en ninguna dirección específica. Por lo tanto, los valores de *R* son próximos a 1 para todas las muestras fabricadas.

Además, se ha realizado un estudio de la cinética de espumado para los materiales irradiados con la mayor dosis de irradiación, 150 kGy. Las imágenes generadas mediante SEM y sus respectivas graficas de distribución de tamaño de celda se muestran en la Figura 7.51. Los tiempos de espumado empleados son los mismos que los de las muestras irradiadas a 50 kGy: 30, 37, 45, 53, 60, 75 y 90 segundos.

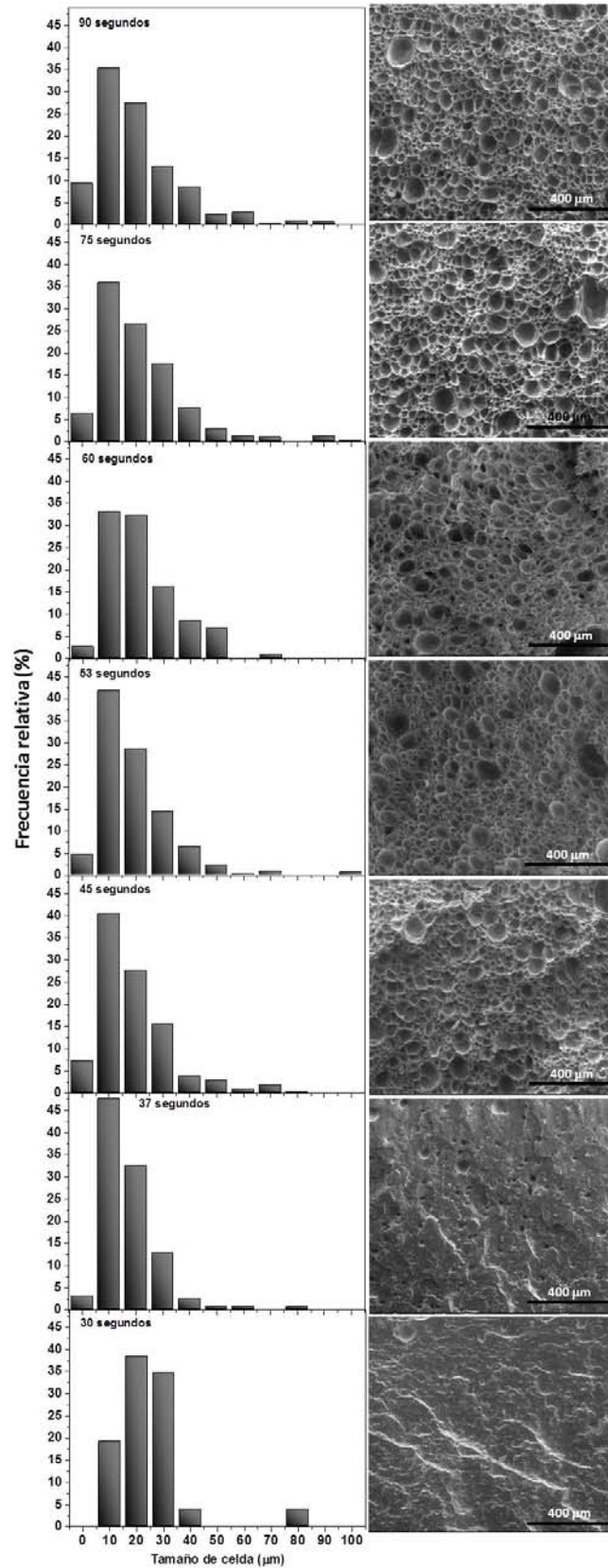


Figura 7.51. Imágenes de SEM de las espumas de caucho natural reticulada a 150 kGy y fabricadas a distintos tiempo de espumado a una temperatura fija.

En la Tabla 7.13 se representan parámetros característicos de las espumas fabricadas en distintos tiempos de espumado e irradiadas a 150 kGy como la densidad relativa (ρ_r), el tamaño de celda promedio ($\bar{\Phi}$) y sus correspondientes coeficientes de asimetría (AC) y desviación standard normalizada (NSD), el ratio de anisotropía (R), la densidad de celdas (N_v) y la densidad de puntos de nucleación N_0 .

Tabla 7.13. Densidad relativa y parámetros de la estructura celular.

Tiempo (segundos)	ρ_r	$\bar{\Phi}$ (μm)	$N_v \times 10^6$ (celdas/ cm^3)	$N_0 \times 10^5$ (celdas/ cm^3)	NSD	AC	R
30	0,92	25,4	0,10	1,11	0,54	2,44	0,91
37	0,90	16,9	1,59	17,66	0,61	2,26	0,90
45	0,41	19,0	37,75	918,98	0,72	1,61	1,02
53	0,58	19,0	35,47	610,81	0,71	2,10	0,95
60	0,30	21,6	25,91	847,29	0,60	0,89	1,02
75	0,29	21,0	34,68	1181,50	0,74	1,87	0,91
90	0,29	20,1	41,13	1411,43	0,76	1,57	1,12

Los valores de densidad relativa más altos se obtienen en 30 y 37 segundos (0,90) y por eso, las estructuras celulares mostradas en la Figura 7.51 tienen un menor número de celdas. A partir de 45 segundos la densidad relativa disminuye, manteniéndose prácticamente constante a partir de 60 segundos (0,30). Con respecto al tamaño de celda, en general los valores son muy bajos y parecidos entre ellos para todos los tiempo de espumado ($\approx 20 \mu\text{m}$), Este hecho también se observa en las imágenes de SEM y en las gráficas de distribución de tamaño de celda presentadas en la Figura 7.51. Los parámetros N_v y N_0 presentan los menores valores en tiempos bajos de espumado (30 y 37 seg.). A partir de 45 seg. ya no se producen cambios apreciables.

Como se observa en la Figura 7.51, el rango de distribución de tamaños de celda es en general estrecho y la mayoría de las celdas presentan tamaños entre 0 y 60 μm para todas las espumas fabricadas. La homogeneidad de la distribución de tamaños de celda de estas espumas también se confirma mediante los valores de NSD que son inferiores a 0,8 para todos los tiempos estudiados. Los valores de AC también son similares confirmando lo que se observa en las gráficas de distribución de celda, las cuales presentan prácticamente el mismo comportamiento. Con respecto al grado de anisotropía, todas las muestras presentan una estructura celular isotrópica ya que los valores de R se encuentran alrededor de 1.

Un estudio más detallado de la evolución de los parámetros N_0 , ρ_r y $\bar{\Phi}$ en función del tiempo de espumado se puede realizar a partir de la Figura 7.52.

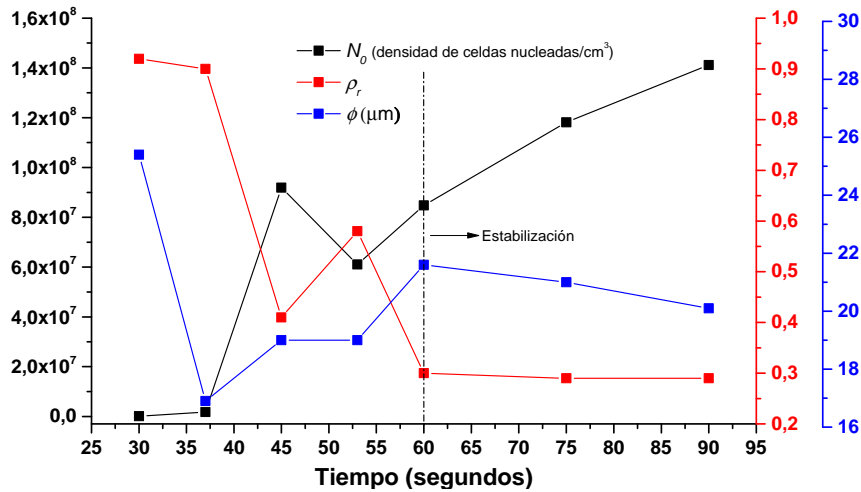


Figura 7.52. Grafica de evolución de parámetros de la estructura celular (tamaño de celda, densidad de celdas y densidad relativa) frente al tiempo de espumado.

Para elevados tiempos de espumado (a partir de 60 segundos) no se aprecian cambios significativos en los parámetros representados en la Figura 7.52. Es decir, aunque el tiempo de espumado aumente tanto la densidad relativa como la densidad de nucleación y el tamaño de celda se mantienen prácticamente constantes. Los mecanismos de degeneración no tienen un peso importante en la evolución de estas estructuras. Por tanto, se generan espumas con una mayor estabilidad que las espumas irradiadas con bajas dosis de irradiación.

Cuando comparamos las espumas fabricadas a 50 kGy y las espumas fabricadas a 150 kGy se puede ver que la densidad de nucleación máxima en el primer caso es de $23,76 \times 10^5$ celdas/cm³ mientras que en el segundo caso es de $1411,43 \times 10^5$ celdas/cm³. De acuerdo con este resultado, se puede decir que hay un aumento en la tasa de nucleación con el aumento de la dosis de irradiación, ya que la densidad de nucleación máxima en 150 kGy es cerca de 59 veces superior que en 50 kGy. Con el fin de realizar una comparativa más detallada de este parámetro, la Figura 7.53 muestra la densidad de nucleación de las espumas irradiadas con 50 y 150 kGy en todo el rango de tiempo utilizado en la fabricación de las espumas.

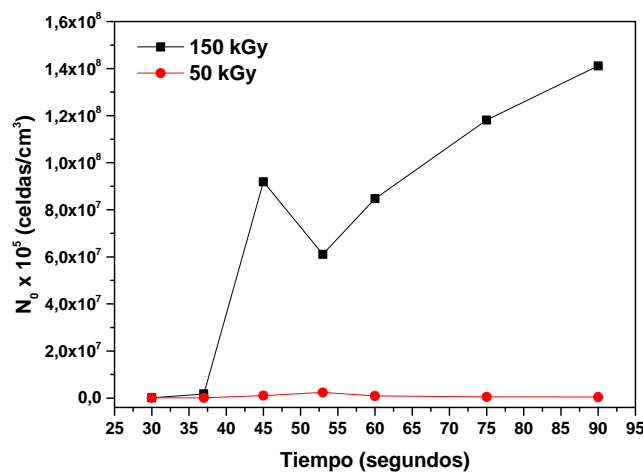


Figura 7.53. Comparación de la densidad de nucleación para las espumas irradiadas a 50 y 150 kGy.

Se puede observar que la densidad de nucleación en las espumas fabricadas con mayor dosis de irradiación (150 kGy) es superior a las espumas irradiadas con menores dosis (50 kGy) a partir de 45 segundos. Otros trabajos en literatura también reportaron resultados similares, es decir, con el aumento de la dosis de irradiación se produjo un aumento en la nucleación ^[43].

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante análisis de imagen se puede decir que el aumento en la dosis de irradiación ralentiza los procesos de degeneración de la estructura celular y al mismo tiempo contribuye a generar mayores tasas de nucleación. Tanto la mayor estabilidad de la estructura celular (ralentización de los procesos de degeneración) como el aumento de la tasa de nucleación alcanzados son debidos al aumento de la viscosidad del polímero debido al proceso de reticulación generado tras irradiar el polímero. Cuanto mayor es el grado de reticulación el polímero es más resistente a las fuerzas ejercidas por el gas durante la descomposición del agente espumante y al mismo tiempo hay un aumento en la presión que proporciona una tasa de nucleación más elevada. Este mismo fenómeno tiene lugar en procesos en los cuales se emplean elevadas presiones (ejercidas de forma externa) mediante los cuales son producidas espumas con tamaños de celda reducido y estructuras celulares homogéneas.

Una de las propiedades estructurales más importantes en materiales celulares es el contenido de celda abierta ya que este parámetro puede influir en las propiedades finales de las espumas (propiedades térmicas, mecánicas, etc) y por lo tanto en sus aplicaciones. En el caso de las espumas reticuladas por irradiación este parámetro fue analizado mediante imágenes de SEM, como se muestra en la Figura 7.54. Como ejemplo se presentan las imágenes con distintas magnificaciones de una muestra fabricada a 50 kGy y espumada a 60 segundos. En general, tanto las muestras fabricadas a distintas dosis de irradiación como las muestras fabricadas a distintos tiempos de espumado presentan estructuras celulares muy similares a la presentada en la Figura 7.54 con respecto a la presencia de paredes en la estructura.

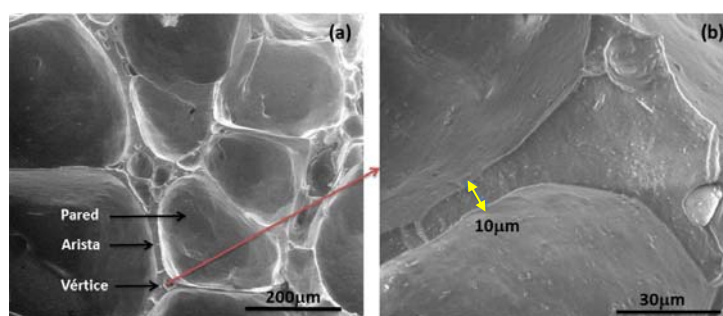


Figura 7.54. Imágenes de SEM de una espuma irradiada a 50 kGy y espumada a 60 segundos a 231°C. (a) Ampliación de 400x. (b) Ampliación de 3.000x.

La reticulación de la matriz polimérica permite aumentar su viscosidad y conduce a una mayor resistencia del polímero a la presión generada por los gases dentro de cada celda. Es una alternativa para evitar los fenómenos de degeneración de la estructura celular que en la mayoría de los casos comienzan por manifestarse con rupturas de las paredes de celda y que en última estancia desencadenan los fenómenos de coalescencia (unión entre dos celdas). Por lo tanto, mediante la reticulación del polímero se pueden obtener espumas con menores tamaños de

celda, elevadas densidades celulares y por último, con estructuras de celda cerrada. Como se puede observar en la Figura 7.54.a las espumas reticuladas por irradiación de electrones presentan estructuras típicas de celda cerrada compuesta por vértices, aristas y paredes. La imagen que se presenta corresponde a la muestra reticulada con la menor dosis de irradiación estudiada en este trabajo (50 kGy) y por lo tanto, se trata de la espuma con menor densidad de enlaces cruzados (ver Figura 7.42). Aunque la muestra ha sido sometida a una baja dosis de irradiación la reticulación producida en el polímero es suficiente como para evitar la ruptura de la pared de la celda y producir espumas con estructura de celda cerrada.

7.3.2.5 Conclusiones

En primer lugar, mediante el estudio térmico realizado en las láminas de caucho natural sin y con ADC ha sido posible observar que no hay cambios apreciables en las propiedades térmicas del polímero cuando es sometido a distintas dosis de irradiación y tampoco se observan cambios en el mismo cuando se añaden partículas de ADC. Además, no se aprecian modificaciones en las propiedades térmicas de la ADC cuando las láminas son irradiadas con diferentes dosis. En segundo lugar, a través de la determinación de la densidad de enlaces cruzados y del estudio de trabajos previos en literatura, se puede decir que la dosis de irradiación influye en la viscosidad del polímero, ya que cuanto mayor es la dosis de irradiación empleada se genera una mayor densidad de enlaces cruzados (Figura 7.42).

Las modificaciones en el polímero resultantes de la irradiación (reticulación) afectan directamente al grado de expansión y a las estructuras de las espumas finales como se ha visto en el análisis de la estructura celular. En general, cuando aumenta la dosis de irradiación se producen espumas de mayor densidad, de menor tamaño de celda y de mayor densidad de celdas. Este comportamiento puede ser debido a que se producen dos efectos de forma simultánea: por un lado se produce una ralentización de los fenómenos de degeneración de la estructura celular (coalescencia) y por otro lado, aumenta la tasa de nucleación. La estructura celular también se ve influenciada cuando el proceso de espumado se lleva a cabo en distintos tiempos. A través de este estudio ha sido posible delimitar el momento en el que los mecanismos de degeneración de la estructura celular empiezan a tener más peso sobre la estructura final que los mecanismos de nucleación. En el caso de la espuma fabricada con la mayor dosis de irradiación, no se producen tales mecanismos y la espuma es estable en todo el rango temporal analizado (90 seg).

Por tanto en este trabajo, mediante la reticulación física del polímero y usando cantidades relativamente bajas de agente espumante (10 phr) se han logrado producir espumas de caucho natural de muy baja densidad ($\rho_r \approx 100 \text{ kg/m}^3$) y en tiempos muy bajos (60 seg.). Además, el proceso de reticulación ha permitido la obtención de estructuras celulares variadas y en algunos casos, con tamaños de celda promedio incluso por debajo de las 20 μm , lo cual es muy difícil de conseguir mediante procesos de espumado libre, como el utilizado en este trabajo, en el que no se aplican presiones externas. Por tanto, en este trabajo se ha logrado implementar una estrategia para el control de la estructura celular diferente a la empleada en los otros trabajos

desarrollados en esta tesis (Figura 7.37) y basada en dotar al polímero de diferentes grados de reticulación a través de aplicar diferentes dosis de irradiación.

7.4 Referencias

- [1] Rodríguez-Pérez, M.A.; Rodríguez-Llorente, S.; De Saja, J.A. Dynamic mechanical properties of polyolefin foams studied by DMA techniques. *Polymer Engineering and Science*. v.37, p.959-965, 1997.
- [2] Zhang, C.; Shangguan Y.; Chen, R.; Zheng, Q. Study on thermal behaviour of impact polypropylene copolymer and its fractions. *Journal of Applied Polymer Science*.v.119, p.1560–1566, 2011.
- [3] Camacho, W.; Karlsson, S. Assessment of thermal and thermo-oxidative stability of multi-extruded recycled PP, HDPE and a blend there of. *Polymer Degradation and Stability*. v.78, p.385–391, 2002.
- [4] Stange, J.; Münstedt, H. Rheological properties and foaming behaviour of polypropylenes with different molecular structures. *Journal of Rheology*. v.50, p.907-923, 2006.
- [5] Gotsis, A.D.; Zeevenhoven, B.L.F. Effect of long branches on the rheology of polypropylene. *Journal of Rheology*. v.48, p.895-914, 2004.
- [6] Spitael, P.; Macosko, C.W. Strain hardening in polypropylenes and its role in extrusion foaming. *Polymer Engineering and Science*. v.44, p.2090-2100, 2004.
- [7] Gotsis, A.D.; Zeevenhoven, B.L.F.; Hogt.A.H.The effect of long chain branching on the processability of polypropylene in thermoforming. *Polymer Engineering and Science*. v.44, p.973-982, 2004.
- [8] Chaudhary, A.K.; Jayaraman. K. Extrusion of linear polypropylene–clay nanocomposite foams. *Polymer Engineering and Science*. v.51, p.1749-1756, 2011.
- [9] Lee, S.T. Foam extrusion: Principles and practice. Technomic Publishing Company: Lancaster-Pennsylvania. 2000.
- [10] Bhatti, A.S.; Dollimore, D.The thermal decomposition of azodicarbonamide.*ThermochimicaActa*. v.76, p.63-67, 1984.
- [11] Park, C.B.; Behraves, A.H.; Venter, R.D. Low density microcellular foam processing in extrusion using CO₂. *Polymer Engineering and Science*. v.38, p.1812-1821, 1998.
- [12] Gibson, L.J.; Ashby, M.F. Cellular solids: Structure and properties. 2nd ed. Cambridge: UK, Cambridge University Press. 1997.
- [13] Klemptner, D.; Frisch, K.C. Handbook of polymeric foams and foam technology.Hanser Publishers. 1991.
- [14] Lee, Shau-Tarn; Park, C.B; Ramesh, N.S. Polymeric Foams. Science and Technology. Taylor and Francis. 2007.
- [15] Stange, J.; Münstedt, H. Rheological properties and foaming behaviour of polypropylenes with different molecular structures. *Journal of Rheology*.v.50, 907-923. 2006.
- [16] Solórzano, E.; Pardo-Alonso, S.;De Saja, J.A.; Rodriguez-Perez,M.A. X-ray radioscopy in-situ studies in thermoplastic polymer foams. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. v.438, p.167–173, 2013.
- [17] Eaves D (ed.), Handbook of Polymer Foams. Rapra Technology, Shrewsbury 2004.
- [18] Saiz-Arroyo. C.; Rodriguez-Perez, M.A.; Tirado, J.; Lopez-Gil, A.; De Saja J.A. Structure–property relationships of medium-density polypropylene foams. *Polymer International*. v.62, p.1324–1333, 2013.
- [19] Huber, A.T.; Gibson, L.J. Anistropy of polymer foams. *Journal of Materials Science*. v.23, p.3031–3040,1988.
- [20] Mehta, B.S.; Colombo, E.A. Mechanical properties of foamed thermoplastics.*Journal of Cellular Plastics*. v. 12, p.59-66, 1976.
- [21] Hilyard N.C. Mechanicsof Cellular Plastic, 1nd edition. Applied Science, London. 1982.

-
- [22] Mehta, B.S.; Colombo, E.A. Mechanical properties of foamed thermoplastics. *Journal of Cellular Plastics*. v. 12, p.59-66, 1976.
- [23] Gupta, S.; Watson, B.; Beaumont, P.W.R.; Ashby, M.F. Final Year Project, Cambridge University Engineering Department, Cambridge, UK, 1986.
- [24] Thomson, W. (Lord Kelvin). On the division of space with minimum partitional area. *Philosophical Magazine*. v.25, p.503-514, 1887.
- [25] Sullivan, R.M.; Ghosn.L.J.; Lerch, B.A.A general tetrakaidecahedron model for open-celled foams. *International Journal of Solids*. v. 45, p.1754–1765, 2008.
- [26] Sullivan, R.M.; Ghosn, L.J. Shear moduli for non-isotropic, open cell foams using a general elongated Kelvin foam model. *International Journal of Engineering Science*.v.47, p.990–1001, 2009.
- [27] Hamilton, A.R.; Thomsen, O.T., Madalen, L.A.O.; Jensen, L.R.; Rauhe, J.C.M. Pyrz, R. *Composites Science and Technology*. v. 87, p.210–217, 2013.
- [28] Hwee, E. A.; Tanaka, Y. Structure of natural rubber. *Trends in Polymer Science*, Oxford. v.3, p. 493-513, 1993.
- [29] Rippel, M.M. Caracterização Microestrutural de Filmes e Partículas de Látex de Borracha Natural. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- [30] Oliveira, L.C.S.; Rosa, D.P.; Arruda, E.J.; Costa, R.B.; Gonçalves, O.S.; Delben A.A comparative studies of látex obtained of rubber tree clones (*Hevea brasiliensis*) series IAC 328 Votuporanga - SP. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v.75, p.495-500, 2004.
- [31] Canevarolo Jr., S.V. Técnicas de Caracterização de Polímeros, Artliber, Sao Paulo, 2004.
- [32] Sircar, A.K.; Galaska, M.L.; Rodrigues, S.; Chartoff, R.P. Glass transition of elastomers using thermal analysis techniques. *Rubber Chemical and Technology*. v.72, p. 513-552, 1999.
- [33] Murayama, T. Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1978.
- [34] Khalid, M.; Ismail, A.F.; Ratnam, C.T.; Faridah, Y.; Rashmi, W.; AlKhati, M.F. Effect of radiation dose on the properties of natural rubber nanocomposite. *Radiation Physics and Chemistry*. v.79, p.1279–1285, 2010.
- [35] Ratnam, C.T.; Nasir, M.; Baharin, A.; Zaman, K. Electron beam irradiation of epoxidized natural rubber. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. v.171, p.455-464, 2000.
- [36] Sharif, J.; Yunus,W.M.Z.W.; Hj, K.Z.; Dahlan, M. Preparation and properties of radiation crosslinked natural rubber/clay nanocomposites. *Polymer Testing*. v.24, p.211–217, 2005.
- [37] Manaila, E.; Craciun, G.; Stelescu, M.D.; Ighigeanu, D.; Ficai, M. Radiation vulcanization of natural rubber with poly functional monomers. *Polymer Bulletin*. v.71, p.57–82,2014.
- [38] Klempner, D.; Frisch,K.C.Handbook of polymeric foams and foam technology.Hanser Publishers. 1991.
- [39] Sagane, N.; Harayama, H. Plastic foam-radiation cross-linked polyethylene foam. *Radiation Physics and Chemistry*. v.18, p.19-108.
- [40] Wang B.; Wang, M.; Xing, Z.; Zeng, H.; Wu, G. Preparation of radiation crosslinked foams from low-density polyethylene/ethylene-vinyl acetate (LDPE/EVA) copolymer blend with a supercritical carbon dioxide approach.*Journal of Applied Polymer Science*. v.127, p.912–918, 2013.
- [41] Youssef, H.A.; Senna,M.M.; Eyssa, H.M. Characterization of LDPE and LDPE/EVA blends crosslinked by electron beam irradiation and foamed with chemical foaming agent. *Journal of Polymer Research*. v.14, p.351–357, 2007.
- [42] Kim, D. W.; Kim, K. S. Electron Beam Irradiation of Noncrosslinked LDPE–EVA Foam. *Journal of Cellular Plastics*. v.38, p.471-496, 2002.

- [43] Liu, P.; Liu, D.; Zou, H.; Fan, P.; Xu, W. Structure and Properties of Closed-Cell Foam Prepared from Irradiation Crosslinked Silicone Rubber. *Journal of Applied Polymer Science*. v.113, 3590–3595, 2009.
- [44] Wang, B.; Wang, M.; Xing, Z.; Zeng, H.; Wu, G. Characterization of LDPE and LDPE/EVA blends crosslinked by electron beam irradiation and foamed with chemical foaming agent. *Journal of Polymer Research*. v.14, p.351-357, 2007.

CAPÍTULO 8:

CONCLUSIONES Y FUTURAS INVESTIGACIONES

Índice

8.1 Conclusiones	236
8.1.2 Conclusiones generales.....	236
8.1.3 Conclusiones específicas.....	237
8.1.3.1 Espumas de polipropileno.....	237
8.1.3.2 Espumas de caucho vulcanizadas.....	239
8.1.3.3 Espumas de caucho reticuladas por irradiación.....	240
8.2 Futuras investigaciones	241

8.1 Conclusiones

8.1.2 Conclusiones generales

En este trabajo ha sido posible desarrollar diferentes estrategias que permiten ejercer un control sobre la estructura celular en sistemas poliméricos muy distintos como son el caucho natural reticulado y el polipropileno. Un esquema resumido de estas estrategias así como algunos de los principales resultados obtenidos se muestra en la Figura 8.1.

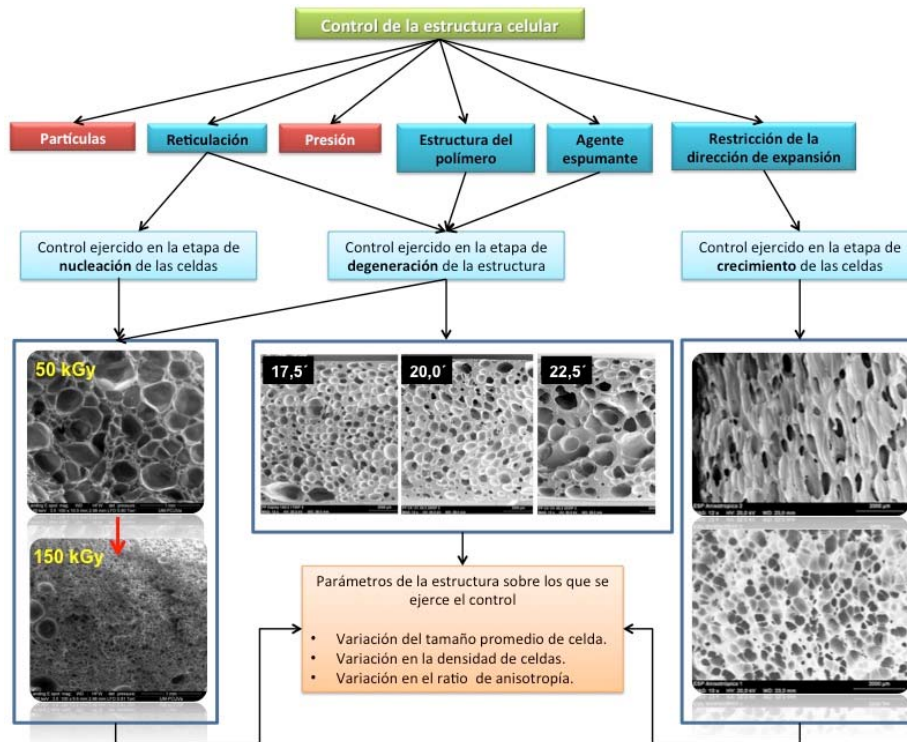


Figura 8.1. Esquema general de la tesis con los trabajos desarrollados y sus principales resultados.

En primer lugar, se han podido establecer mecanismos de control de la estructura celular en un polímero como el polipropileno, que a priori es muy difícil de reticular, y además, mediante un proceso de producción (espumado libre) en el que no se aplican presiones externas al polímero. Estos mecanismos se han basado en el uso de polipropilenos con diferente arquitectura molecular y en el uso de agentes espumantes con diferente tamaño de partícula. Un aspecto importante de este trabajo es que el control se ha ejercido en las últimas etapas del proceso de espumado donde la estructura celular empieza a sufrir procesos degenerativos. Estos procesos no han sido estudiados todavía con mucho detalle, especialmente en espumas poliméricas, y se desconocen cuáles son los principales mecanismos causantes. En el trabajo desarrollado en esta tesis se han aportado una serie de indicios para entender cuáles son las propiedades clave de un polímero, como es el polipropileno, para controlar la evolución de la estructura celular durante su degeneración, como por ejemplo su viscosidad extensional (*endurecimiento por deformación*).

En segundo lugar, se ha implementado una metodología novedosa en el campo de las espumas elastoméricas para desarrollar estructuras celulares con alta anisotropía. En este caso, se trata de una matriz polimérica basada en caucho natural reticulado mediante un proceso de vulcanización (puentes de azufre). Esta metodología está basada en el uso de precursores sólidos con la misma geometría pero con dimensiones diferentes. Esta peculiaridad, junto con las características inherentes del polímero (T_g muy baja y alta viscosidad por su reticulación) permite que el instante temporal en el que se produce la restricción de la expansión del polímero en una única dirección (dentro de moldes) sea distinto y de esta manera, se han generado espumas con la misma densidad pero con distintos grados de anisotropía. Por tanto, se ha ejercido un control de la estructura celular diferente al desarrollado en los otros dos trabajos incluidos en esta tesis ya que para ello, se ha actuado principalmente en la etapa de crecimiento de las celdas. En un determinado momento de su crecimiento, modifican su morfología y se convierten en celdas elongadas y por tanto, con propiedades distintas en función de la dirección sobre la que se miden (celdas anisotrópicas). En este trabajo, se ha incidido fundamentalmente en como las propiedades mecánicas cambian con respecto al grado de anisotropía observándose como espumas con alta anisotropía presentan claros incrementos de sus propiedades mecánicas (módulo de compresión) en la dirección de alargamiento de las celdillas. Además, se han comparado los resultados experimentales obtenidos con modelos clásicos de comportamiento de estructuras celulares anisotrópicas.

Por último, mediante la irradiación por electrones de alta energía al polímero (caucho natural) se han obtenido espumas de caucho natural con distintas estructuras celulares: desde espumas con estructuras celulares bimodales y con tamaños promedios de celda en torno a $130\ \mu\text{m}$ (bajas dosis de irradiación) hasta espumas con estructuras celulares muy homogéneas y con tamaños promedios de celda por debajo incluso de las $20\ \mu\text{m}$. Aunque se ha comprobado que el grado de expansión de la espuma también varía en función de la dosis de irradiación aplicada, la principal causa por la cual se producen tan importantes modificaciones de la estructura celular es el cambio producido en el grado de reticulación del polímero. Este hecho permitió modificar las propiedades de la matriz polimérica (viscosidad) previamente al proceso de espumado y por tanto, ejercer un control sobre los mecanismos de nucleación y degeneración de la estructura celular, y en definitiva sobre la estructura final de las espumas producidas.

8.1.3 Conclusiones específicas

8.1.3.1 Espumas de polipropileno

En primer lugar, y en cuanto a la comparativa entre arquitecturas poliméricas, el polipropileno de cadena ramificada (PB) demostró ser más estable en estado fundido que el de cadena lineal (PH) y el copolímero (PC), ya que se ha observado que el proceso de degeneración de la estructura celular se ralentiza. Este hecho, que se observó primero de forma cualitativa mediante imágenes de SEM, se cuantificó mediante un estudio de la evolución en el tiempo del tamaño de celda y de la densidad de celdas.

Además, en este trabajo se han aportado pruebas claras de que el parámetro fundamental a la hora de controlar los procesos de degeneración de la estructura celular es el endurecimiento por deformación. Aunque la temperatura de cristalización del polipropileno ramificado es más alta que la de los otros dos polímeros utilizados en este estudio, la diferencia no es tan grande como para esgrimir que este parámetro es el que tiene más peso. Sin embargo, este polímero es el único que presenta endurecimiento por deformación por lo que concluimos que este parámetro es el fundamental para poder explicar su mayor estabilidad en estado fundido.

La estabilidad de estas espumas se ha comprobado que es claramente sensible al grado de expansión, porque cuando aumenta, incluso la estructura celular de las espumas de polipropileno ramificado (PB) sufre un proceso degenerativo. En cualquier caso, el tamaño de celda de las espumas de polipropileno ramificado (PB) es siempre menor que en las espumas fabricadas con los otros dos polímeros, incluso en el tiempo de espumado más bajo (17,5 min). Esto podría indicar que los mecanismos de degeneración se activaron incluso durante la expansión del polímero. Las medidas de contenido de celda abierta corroboran esta teoría, ya que independientemente del tiempo de espumado considerado, son muy altas.

El tipo y la cantidad de agente espumante también influyeron en los mecanismos de degeneración, pero no en la magnitud en la que lo hace la arquitectura de la cadena del polímero. En cualquier caso, se establecieron correlaciones entre la cantidad de agente espumante, su tamaño de partícula y las estructuras celulares obtenidas. Por un lado, cuando aumenta la cantidad de agente espumante, aumenta el tamaño de celda y disminuye la densidad de celdas lo cual puede ser debido al aumento de presión generado dentro de las celdas por la mayor cantidad de gas generado. Por otro lado, la reducción del tamaño de partícula de la ADC también provoca un aumento del tamaño de celda. Esto puede ser debido a que la ADC con menor tamaño de partícula presenta velocidades de descomposición más altas y por tanto, se genera una mayor cantidad de gas, lo que se traduce en una presión mayor dentro de las celdas. Por tanto en ambos casos (menor tamaño de partícula y mayor concentración) los mecanismos de degeneración de la estructura han tenido más peso que los de nucleación.

Se puede decir que hay algunos indicios que apuntan a que el aumento del tamaño de celda que se produce durante los fenómenos de degeneración de la estructura en este tipo de espumas poliméricas son probablemente causados por la unión de celdas vecinas (coalescencia) en vez de por efectos de engrosamiento. Un fenómeno interesante que se observó en este trabajo es que cuando dos celdas se unen, la estructura celular en su conjunto todavía permanece como una clásica estructura de celda cerrada. Los altos contenidos de celda abierta obtenidos se deben a la presencia de pequeños agujeros o roturas en las paredes celulares.

Por último, se ha demostrado que el método de caracterización propuesto en este trabajo basado en una evaluación ex-situ de los mecanismos de degeneración de la estructura celular resultó ser simple y eficaz y podría ser empleado junto con métodos in-situ utilizados previamente (microscopía hot-stage y rayos X) para obtener una mejor comprensión de los procesos de espumado libre y finalmente, el desarrollo de estrategias de control de la estructura

celular más efectivas para este tipo de procesos donde no se aplican altas presiones externas al polímero.

8.1.3.2 Espumas de caucho vulcanizadas

En primer lugar, se ha desarrollado un proceso de fabricación simple de espumas de caucho natural con distintos grados de anisotropía mediante la restricción de la expansión del polímero dentro de un molde cerrado y mediante el uso de precursores sólidos de la misma geometría pero dimensiones distintas (distinto diámetro y altura). Las propiedades elastoméricas del caucho natural y la reticulación de la matriz polimérica durante el proceso de espumado fueron factores clave para obtener estas estructuras anisotrópicas. Por tanto, en este caso se ha actuado sobre un parámetro morfológico como es el ratio de anisotropía para ejercer un control sobre la estructura celular y que es especialmente interesante para mejorar las propiedades de la espuma en una determinada dirección.

En segundo lugar, la caracterización de la estructura celular en uno de los planos de expansión por análisis de imagen permitió la cuantificación de parámetros de la estructura celular como el tamaño de celda, la densidad de celdas y el ratio de anisotropía. Mediante esta caracterización se cuantificó de modo preciso el ratio de anisotropía de las estructuras obtenidas que varió ostensiblemente desde 0,90 (NRFI) hasta 2,48 (NRFA). En general, el contenido de celda abierta es alto (alto grado de interconexión) aunque no se generan estructuras de celda completamente abiertas. En realidad, son estructuras de celda parcialmente abierta en las que las paredes presentan pequeñas rupturas que hacen que prácticamente todos los poros de la estructura se encuentren interconectados.

Mediante consideraciones geométricas fue posible establecer una relación de anisotropía teórica que se comparó con la relación de anisotropía experimental obtenida mediante análisis de imagen. La predicción teórica encaja bien para las espumas de baja anisotropía (NRFI y NRFM). Sin embargo, la relación de anisotropía teórica de la espuma NRFA es más alta que el resultado obtenido experimentalmente. Esto podría ser debido al hecho de que en esta espuma (NRFA) la probabilidad de que se generen celdas adicionales durante el proceso de expansión en una sola dirección es mayor que en los otros dos tipos de espumas. El crecimiento de estas celdas adicionales puede impedir el alargamiento de las celdas ya creadas al comienzo del proceso de espumado, reduciendo el grado de anisotropía real frente al calculado teóricamente.

Finalmente, se realizaron ensayos de compresión en dos direcciones en todas las espumas producidas, a partir de los cuales se obtuvo el módulo de compresión en ambas direcciones. Con respecto a los resultados en la dirección de expansión, la conclusión principal es que cuanto mayor el ratio de anisotropía, mayor es el módulo de compresión. Se ha observado que la rigidez de los materiales es proporcional al grado de anisotropía, lo que ha permitido que para una densidad constante se puedan generar materiales con un módulo de elasticidad hasta tres veces mayor que el del material isotrópico. Los resultados experimentales se compararon con modelos encontrados en literatura, tales como el modelo de celda rectangular y el modelo de Sullivan. Los resultados experimentales parecen encajar bien con el modelo de Sullivan cuando se

consideran bajos ratios de anisotropía. Este es el caso de las espumas NRFI y NRFM. Sin embargo, cuando se consideran altas anisotropías (espuma NRFA) el resultado experimental se sitúa lejos de ambas predicciones. Por tanto, se podría concluir que los modelos planteados en literatura para describir estructuras anisotrópicas son únicamente validos cuando se consideran espumas con bajas anisotropías. A partir de anisotropías mayores que 1,5 se comienza a producir un claro desvío entre las predicciones y los resultados experimentales. Esto podría ser debido a que muchas de las características estructurales exigidas a las espumas para poder emplear estos modelos (baja densidad, celda abierta y homogeneidad de la estructura) no se cumplen en la realidad, especialmente en las espumas con estructuras anisotrópicas.

8.1.3.3 Espumas de caucho reticuladas por irradiación

En primer lugar, mediante el estudio térmico realizado en las láminas de caucho natural sin y con ADC ha sido posible observar que no hay cambios apreciables en las propiedades térmicas del polímero cuando es sometido a distintas dosis de irradiación y tampoco se observan cambios en el mismo cuando se añaden partículas de ADC. Además, no se aprecian modificaciones en las propiedades térmicas de la ADC cuando las láminas son irradiadas con diferentes dosis, si bien el comportamiento térmico de la ADC sin irradiar si se muestra diferente al de las irradiadas. En segundo lugar, a través de la medición de la densidad de enlaces cruzados y del estudio de trabajos previos en literatura, se puede decir que la dosis de irradiación influye en la viscosidad del polímero, ya que cuanto mayor es la dosis de irradiación empleada se genera una mayor densidad de enlaces cruzados.

Las modificaciones en el polímero resultantes de la irradiación (reticulación) afectan directamente al grado de expansión y a las estructuras de las espumas finales como se ha visto en el análisis de la estructura celular. En general, cuando aumenta la dosis de irradiación se producen espumas de mayor densidad, de menor tamaño de celda y de mayor densidad de celdas. Este comportamiento puede ser debido a que se produce una ralentización de los fenómenos de degeneración de la estructura celular (coalescencia) y un aumento de las tasas de nucleación con el aumento de la dosis de irradiación, lo cual puede ser debido a cambios en la viscosidad y en la resistencia en fundido del polímero. La estructura celular también se ve influenciada cuando el proceso de espumado se lleva a cabo en distintos tiempos. A través de este estudio ha sido posible delimitar el momento en el que los mecanismos de degeneración de la estructura celular empiezan a tener más peso sobre la estructura final que los mecanismos de nucleación.

Por tanto en este trabajo, mediante la reticulación física del polímero y usando cantidades relativamente bajas de agente espumante (10 phr) se han conseguido producir espumas de caucho natural de muy baja densidad ($\rho_r \approx 100 \text{ kg/m}^3$) y en tiempos muy bajos (60 seg.). Además, el proceso de reticulación ha permitido la obtención de estructuras celulares variadas y en algunos casos, con tamaños de celda promedio incluso por debajo de las $20 \mu\text{m}$, que son muy difíciles de conseguir mediante procesos de espumado libre, como el utilizado en este trabajo, en el que no se aplican presiones externas.

8.2 Futuras investigaciones

Tras el trabajo realizado en esta tesis doctoral, se abren nuevas líneas de investigación que tienen como objetivo seguir profundizando en el estudio de los mecanismos de control de la estructura celular en espumas poliméricas. Según el esquema de la Figura 8.1, una de las estrategias de control de la estructura celular que no se han desarrollado en esta tesis es la adicción de nanopartículas a la matriz polimérica que pueden actuar en el proceso de nucleación de las celdas. Otra de las estrategias, es la utilización de procesos de espumado a alta presión, con los cuales parece posible obtener espumas de menor densidad y con tamaños de celda por debajo incluso de las 10 μm . El empleo de estas estrategias permitirá complementar y dar continuidad a los estudios desarrollados en esta tesis, como se muestra en el esquema de la Figura 8.2. El estudio se llevara a cabo durante un proyecto de pos-doctorado financiado por el programa “Ciência sem fronteiras” de Brasil.

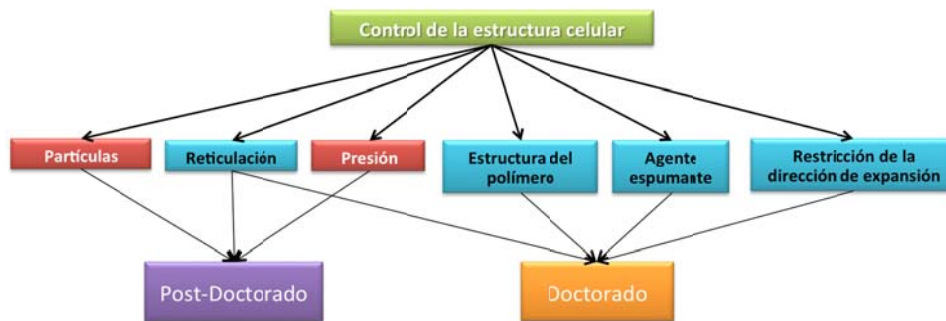


Figura 8.2. Esquema de los estudios realizados en el doctorado y de los trabajos futuros.

Uno de los trabajos que se planteará durante este pos-doctorado es el desarrollo de espumas de caucho natural con propiedades multifuncionales mediante la adicción de nanopartículas con distintas propiedades (eléctricas, magnéticas, etc.) que podrían permitir generar materiales elastoméricos de baja densidad con aplicaciones muy variadas: desde materiales con alta capacidad de aislamiento térmico y acústico hasta materiales aptos para aplicaciones donde se requieran altas conductividades eléctricas y magnéticas. Otro de los trabajos que se planteará durante la realización del pos-doctorado es la producción de espumas de caucho natural mediante procesos de disolución de gas a alta presión, los cuales permiten generar materiales celulares de muy baja densidad y con estructuras celulares de muy bajo tamaño de celda sin el empleo de agentes espumantes químicos, los cuales pueden generar residuos tóxicos tras su descomposición. Además, este tipo de materiales celulares se producirían tras un proceso de reticulación por irradiación con electrones de alta energía, que de nuevo, permitiría generar el grado de reticulación necesario en la matriz polimérica sin el uso de agentes químicos. La combinación de estos dos procesos: reticulación por irradiación y espumado por disolución de gas, permitiría la obtención de espumas de caucho natural (u otros polímeros) mediante una ruta de producción limpia en la que no se emplean aditivos químicos. Además, sería posible ejercer un control más preciso sobre la estructura celular ya que el proceso de reticulación y el de expansión se pueden controlar de forma independiente al producirse en momentos distintos.