



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias



**LABORATORIO DE
MATERIALES CELULARES**

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**Análisis de la relación formulación-proceso-estructura en
materiales celulares basados en poliolefinas**

Autor: Mikel Múgica Izaguirre

Tutor/es: Miguel Ángel Rodríguez Pérez

Cristina Saiz Arroyo

ÍNDICE

1. RESUMEN/ABSTRACT	4
2. INTRODUCCIÓN. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	5
3. ESTADO DEL ARTE	7
3.1 Materiales celulares. Conceptos generales	7
3.2 Agentes espumantes	11
3.3 Mecanismos físicos involucrados en un proceso de espumado	14
3.4 Procesos de producción de materiales celulares poliméricos	17
4. MATERIAS PRIMAS. PRODUCCIÓN DE LOS MATERIALES CELULARES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	20
4.1 Selección de materias primas	20
4.2 Procesos de fabricación del material celular	20
4.2.1 Espumado libre.....	20
4.2.2 Espumado por extrusión.....	23
4.3 Técnicas de caracterización	24
4.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC):.....	24
4.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA):.....	25
4.3.3 Medida de la densidad.....	26
4.3.4 Picnometría de gases.....	27
4.3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM):.....	27
5. METODOLOGÍA DE TRABAJO	29
6. RESULTADOS	31
6.1 Caracterización de las materias primas	31
6.2 Materiales celulares producidos mediante espumado libre	36
6.2.1 Caracterización de los precursores	36
6.2.2 Espumado libre: Análisis de la evolución temporal de la cinética del proceso	39
6.2.3 Densidad o grado de expansión.....	40
6.2.4 Estructura celular	43
6.2.5 Análisis cuantitativo de los mecanismos físicos.....	46
6.3 Materiales celulares producidos mediante espumado por extrusión	49
6.3.1 Densidad.....	51
6.3.2 Estructura celular	52
6.3.3 Análisis cuantitativo de los mecanismos físicos.....	54
7. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	56

8. BIBLIOGRAFÍA.....	58
9. ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS.....	60
9.1 Figuras.....	60
9.2 Tablas.....	61

1. RESUMEN/ABSTRACT

Este trabajo de fin de grado trata de cuantificar la influencia del tamaño de partícula de un agente espumante químico exotérmico (la azodicarbonamida) en los mecanismos físicos involucrados en el proceso de espumado. Se comienza con el análisis morfológico y térmico de los materiales de partida. Analizando la información obtenida por medio de instrumentación específica, contrastada con la disponible en la bibliografía, se diseñan las mezclas basadas en polietileno de baja densidad y azodicarbonamida con distinto tamaño de partícula que son sometidas paralelamente a dos procesos de espumado distintos: el espumado libre y el espumado por extrusión. Una vez analizados los materiales celulares fabricados, se contrastan los resultados de estos procesos, extrayendo como conclusiones que la eficiencia de nucleación y espumado es mayor en el espumado por extrusión y que la modificación de la morfología de las partículas de azodicarbonamida en el procesado de los materiales se traduce en la pérdida de efectos causados por la diferencia del tamaño de partícula.

This end of degree project seeks to quantify the influence of the particle size of a chemical exothermic foaming agent (azodicarbonamide) in the physical mechanisms involved in the process of foaming. It begins with the morphological and thermal analysis of the starting materials. Analyzing the information obtained through specific instrumentation, contrasted with the available in the literature, mixtures based on low density polyethylene and azodicarbonamide with different particle size are designed and submitted in parallel to two different foaming processes: free foaming and the extrusion foaming. Once analyzed the manufactured cellular materials, the results of these processes are contrasted, by extracting as conclusions that the efficiency of nucleation and foaming is greater in the extrusion foaming and that the modification of the morphology of the particles of azodicarbonamide while materials are processed, translates into loss of effects caused by the difference of the particle size.

2. INTRODUCCIÓN. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

Este trabajo está enmarcado dentro de las líneas de investigación del Laboratorio de Materiales Celulares (CellMat) perteneciente al departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid. Sus objetivos fundamentales se centran en diseñar y producir nuevos materiales celulares avanzados y buscar nuevas rutas de fabricación de materiales celulares que mejoren la aplicabilidad y propiedades de los mismos con el fin de poder utilizarlos como sustitutos de materiales sólidos tradicionales. En los últimos años, el Laboratorio CellMat ha centrado parte de sus líneas de investigación en el análisis y comprensión de los mecanismos físicos involucrados en el proceso de espumado y ha utilizado para ello diversas aproximaciones centradas en el uso de técnicas experimentales avanzadas o en el diseño de experimentos centrados en modificaciones específicas de los parámetros de procesado o de la composición química de los materiales

En la sociedad actual, la demanda de materiales ligeros con propiedades “a la carta” para cada aplicación es cada vez mayor. Se busca la mejor relación entre propiedades y coste, intentando respetar además criterios medioambientales. Un buen ejemplo de ello son los materiales celulares, que debido a la reducción de peso, materia prima, costes y a las excelentes propiedades que se pueden lograr con su uso, tienen una gran presencia y aún mayor proyección de futuro en sectores tecnológicos tan relevantes como pueden ser la automoción, energías renovables, la construcción, envasado y embalaje, biotecnología, aeronáutica, etc.

Los materiales celulares poliméricos, (también conocidos como espumas) están constituidos por un esqueleto sólido polimérico y una estructura porosa y son claves en la tecnología actual. A día de hoy, suponen cerca del 50% del volumen de plástico transformado en el mundo y se utilizan en casi la totalidad de los sectores industriales. El gran éxito de este tipo de materiales se basa en los beneficios que se pueden obtener en aspectos como la reducción de peso y coste, la posibilidad de lograr una elevada rigidez y resistencia con un peso bajo, un buen aislamiento térmico, absorción de energía en impactos, etc.

La producción de materiales celulares avanzados pasa por lograr un control exhaustivo de los mecanismos físicos involucrados en todas las fases del proceso de espumado. De este modo **el objetivo general de este trabajo se centra en analizar la influencia de la morfología del agente espumante en los mecanismos físicos que tienen lugar durante la generación de materiales celulares basados en poliolefinas y fabricados mediante distintos procesos.**

Los objetivos específicos de este Trabajo de Fin de Grado son:

- 1- Evaluar los mecanismos físicos que tienen lugar en la generación de materiales celulares basados en poliolefinas, producidos mediante un proceso de espumado libre y un proceso de espumado por extrusión.
- 2- Cuantificar la influencia del uso de agentes químicos exotérmicos con distinto tamaño de partícula en los mecanismos físicos que tienen lugar durante el proceso de generación de materiales celulares mediante el análisis de la densidad y la estructura celular de los materiales celulares generados.
- 3- Tratar de establecer la relación formulación-proceso-estructura en materiales celulares basados en poliolefinas y fabricados mediante dos técnicas de producción.

En las siguientes secciones se describe un breve estado del arte que trata de explicar los conceptos generales que se van a manejar a lo largo del trabajo. Seguidamente se describen las materias primas, métodos de producción y técnicas de caracterización utilizados y la metodología de trabajo empleada. Por último se detallan los resultados obtenidos y las conclusiones que pueden extraerse de los mismos.

3. ESTADO DEL ARTE

3.1 Materiales celulares. Conceptos generales

Un material celular polimérico se puede definir como una estructura de dos fases: una gaseosa que proviene del agente espumante y otra sólida que será la matriz polimérica sobre la que se ha dispersado el gas [1].

Se los puede clasificar siguiendo diferentes criterios, siendo uno de ellos la *densidad* [2]. La *densidad* es un parámetro fundamental ya que determina las propiedades y el campo de aplicación de los materiales celulares poliméricos.

Comúnmente se habla de *densidad relativa* [2] al trabajar con materiales celulares. Ésta se define como el ratio entre la densidad del material celular y la del correspondiente material sólido (Ecuación 1)

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{material\ celular}}{\rho_{sólido}} \quad Ecuación(1)$$

Siendo $\rho_{material\ celular}$ la densidad del material celular y $\rho_{sólido}$ la densidad del material sólido del que se parte.

También suele ser muy recurrente la utilización del grado de expansión [2], definido como el inverso de la densidad relativa, (Ecuación 2).

$$ER = \frac{1}{\rho_{rel}} = \frac{\rho_{sólido}}{\rho_{material\ celular}} \quad Ecuación(2)$$

De esta forma se puede hablar de materiales celulares de alta densidad ($\rho_{rel} > 0.6$), de media densidad ($0.3 < \rho_{rel} < 0.6$) y de materiales celulares de baja densidad ($\rho_{rel} < 0.3$) [2].

Típicamente se usan los materiales de menor densidad para aplicaciones de aislamiento térmico debido a su baja conductividad térmica, mientras que los de mayor densidad se usan para fines estructurales por su mayor resistencia a los esfuerzos [2].

Una segunda clasificación de los materiales celulares poliméricos se puede hacer en base al tipo de matriz polimérica donde hay dos grupos: los termoplásticos y los termoestables.

Los materiales de matriz termoestable no pueden ser reprocesados una vez el sólido ha sido formado. El principal ejemplo de este tipo de materiales es la espuma de poliuretano, que es sin duda una de las espumas más utilizadas a nivel global en aplicaciones como el aislamiento térmico o la producción de elementos de confort (colchones, asientos, etc.)

Los termoplásticos pueden ser reprocesados varias veces ya que no hay enlaces covalentes entre cadenas. Muchos de estos materiales tienen carácter semicristalino, es decir, están

constituidos por dos fases: una amorfa, caracterizada por no presentar orden atómico a largo alcance y otra cristalina, que presenta dicha ordenación [2].

De entre los polímeros termoplásticos, debido a su flexibilidad, resistencia al ataque químico y a la abrasión y en definitiva por su versatilidad se ha elegido como matriz polimérica para este trabajo una matriz polimérica del grupo de las poliolefinas [2]. Entre éstas se encuentran polímeros como el polietileno (PE) y el polipropileno (PP) o copolímeros como el copolímero de etileno-vinilacetato (EVA). Concretamente se ha escogido un polietileno de baja densidad (LDPE) ($917-932 \text{ kg/m}^3$) [2].

Según el tipo de *estructura celular* los materiales celulares se pueden clasificar en materiales de celda abierta, si tanto la fase sólida como la fase gaseosa se presentan de forma continua; es decir, si las celdillas están interconectadas entre sí y permiten el flujo libre de gas o de celda cerrada si la fase sólida es continua pero la gaseosa no, estando el gas ocluido en el interior de las celdillas. De cara a las propiedades del material cobra gran importancia cómo sea la estructura celular, por ejemplo para aplicaciones de tipo estructural o de aislamiento térmico es mejor disponer de materiales celulares de celda cerrada, sin embargo, si lo que se desea es un material celular con capacidad de absorción acústica es mejor disponer de un producto de celda abierta [2].

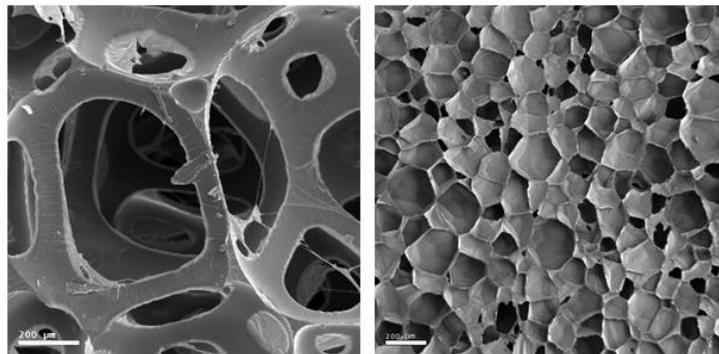


Figura 1. Espuma de poliuretano de celda abierta (izquierda) y espuma de polietileno de baja densidad de celda cerrada, (derecha).

Existen otros parámetros relativos a la estructura celular del material celular que tienen gran influencia en las propiedades de los mismos. Estos parámetros permiten además describir de forma precisa las características de la estructura celular de un material espumado. A continuación se describen brevemente algunos de estos parámetros, que además se utilizarán a lo largo del desarrollo de este trabajo.

- Tamaño medio de celda (ϕ)

Se refiere al diámetro medio de las celdillas que forman el material celular. Será determinado siguiendo la norma ASTM D3576, utilizando el Método de las Intersecciones [3]. Para realizar las medidas de los tamaños de celdilla de los materiales analizados se hará uso de un software desarrollado en el propio Laboratorio CellMat basado en el programa de análisis de imagen *Image J* [4]. Además, este software facilita otros parámetros como la *distribución de tamaños de celda*, la *densidad celular* (número de celdillas por unidad de volumen de la espuma), la *densidad de puntos de nucleación* (número de celdas por unidad de volumen del material sólido) o el *Ratio de anisotropía*.

- Distribución de Tamaños Celulares

A pesar de no conocerse con total exactitud la influencia del tamaño celular en las propiedades físicas de los materiales espumados, es conocido que una distribución no uniforme de tamaños de celda a lo largo del material suele afectar negativamente a sus propiedades [2].

Cuando se quiere comparar la distribución de los tamaños de celda en un número elevado de muestras se hace en base a la desviación estándar de los tamaños celulares, la cual da una idea de la *anchura de dicha distribución*. Se calcula mediante la siguiente ecuación (Ecuación 3)[5,6].

$$SD = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(\phi_i - \phi)^2}{n}} \quad \text{Ecuación(3)}$$

Siendo n el número de celdas total, ϕ_i el diámetro de la celdilla i y ϕ el tamaño promedio de las celdas. Lo grande o pequeño que sea este valor indica la homogeneidad de la distribución de tamaños de celdilla en la muestra, siendo más homogéneo cuanto más pequeño sea SD .

Una mejor forma de expresar SD es utilizar la desviación estándar relativa al tamaño de celdilla SD/ϕ ya que de esta forma, es posible comparar medidas con un mayor espectro de tamaños de celda y de esta manera visualizar más claramente la amplitud real de la distribución de tamaños de celda de un material.

- *Densidad celular* (N_v) y *densidad de puntos de nucleación* (N_0)

Son respectivamente el número de celdas por centímetro cúbico del material espumado y el número de celdas por centímetro cúbico del material sólido [4]. La *densidad celular* está dada por la siguiente ecuación (Ecuación 4).

$$N_v = \frac{6 \cdot V_f}{\pi \cdot \phi^3} \quad \text{Ecuación(4)}$$

Siendo V_f la fracción de volumen de huecos $V_f = 1 - \rho_{rel}$ y ϕ el tamaño medio de celda.

La densidad de puntos de nucleación da cuenta de los puntos de nucleación que habría en la muestra a partir de las celdas que hay en la espuma. Está por ello relacionada con la densidad celular mediante la siguiente ecuación (Ecuación 5).

$$N_0 = \frac{N_v}{1 - V_f} \quad \text{Ecuación(5)}$$

asumiendo que no tenemos coalescencia en el proceso.

- Ratio de anisotropía (R)

Es el parámetro que da cuenta de la orientación de las celdillas en el material, y se define como el cociente entre el diámetro promedio de la celdilla medido en la dirección de crecimiento y el diámetro medido en un plano perpendicular a dicha dirección [7]. La orientación de las celdillas influye en gran medida en las propiedades del material haciendo que estas propiedades sean direccionales.

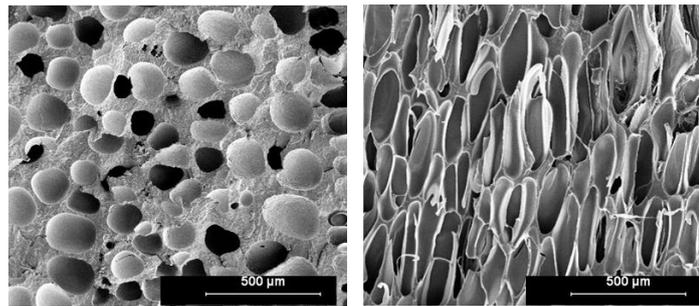


Figura 2. Ejemplos de un material celular isótropo, (izquierda, $R \cong 1$) y un material celular anisótropo, (derecha, $R \cong 2$).

Si las celdas son isótropas, el grado de anisotropía es 1 y si son anisótropas hay dos casos: si el grado de anisotropía es mayor que 1, el eje mayor es paralelo a la dirección de expansión y si es menor que 1, el eje mayor perpendicular a la dirección de expansión. Se puede ver en la siguiente imagen.

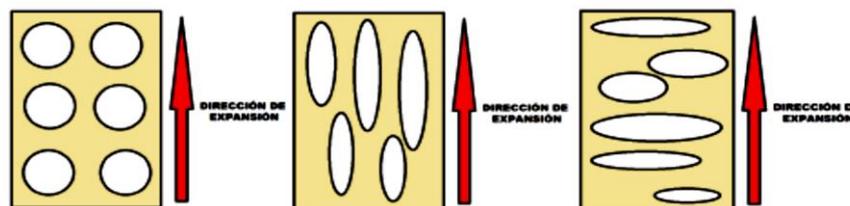


Figura 3. Clasificación de las celdillas en función de su anisotropía. Isótropa a la izquierda, anisótropa paralela al crecimiento en el centro y anisótropa perpendicular al crecimiento a la derecha.

3.2 Agentes espumantes

Los agentes espumantes son las sustancias encargadas de generar la fase gaseosa en un material celular [2].

Según el mecanismo por el que liberan gas, los agentes espumantes se pueden clasificar en *agentes espumantes físicos* o *agentes espumantes químicos*:

- Los agentes espumantes físicos generan el gas con el que expande el polímero al sufrir un cambio de estado al aumentar la temperatura o al disminuir la presión (como la evaporación).
- Los agentes espumantes químicos son compuestos que liberan gas por medio de reacciones químicas entre las que se encuentran la descomposición térmica o la reacción entre los componentes del agente espumante.

Los *agentes espumantes químicos* son más fáciles de introducir en el material que se va a espumar y son fácilmente procesables sin necesidad de utilizar un equipamiento especial para ello [2].

A la hora de caracterizar un agente espumante hay que tener en cuenta una serie de parámetros como son el *volumen de gas liberado por gramo de agente espumante (gas yield)*, la *temperatura de descomposición o vaporización del agente (T_D)*, el *rango de temperaturas en el que descompone (ΔT)*, o la *tasa de liberación de gas*.

En función de la reacción química, los agentes espumantes químicos se pueden clasificar en *endotérmicos* si absorben calor durante su descomposición ($\Delta H < 0$) o *exotérmicos* si liberan calor en el transcurso de la reacción ($\Delta H > 0$).

Para este Trabajo de Fin de Grado se ha escogido, de entre todos los espumantes químicos exotérmicos, la azodicarbonamida (ADC), que debido a su gran cantidad de gas liberado (entre 240 y 270 cm^3/g) y a su bajo coste, se ha convertido en el agente espumante exotérmico más utilizado en el mundo [2]. La azodicarbonamida es un polvo amarillento que presenta una temperatura de descomposición óptima de entre 200 y 210°C pudiendo esta temperatura ser reducida hasta los 150°C aproximadamente mediante la adición de activadores (zinc, plomo, cadmio, etc.). El principal gas liberado durante la descomposición es el nitrógeno. El agente espumante no se descompone totalmente hasta el punto de no tener residuos, es más, aproximadamente sólo el 32% en masa de ADC se convierte en gas. El desglose de la descomposición se compone de un 32% de gas, un 41% de residuos sólidos

y un 27% que subliman. El gas se compone en un 65% de nitrógeno, un 32% de monóxido de carbono y un 3% de otros gases, incluyendo amoníaco y dióxido de carbono. Los residuos sólidos y sublimados son un 57% de urazol, un 38% de ácido cianúrico, un 3% de diamida de ácido hirdazodicarbónico y un 2% de ciamelida [10]. Las siguientes imágenes muestran un esquema de las reacciones que tienen lugar durante la descomposición de la azodicarbonamida.

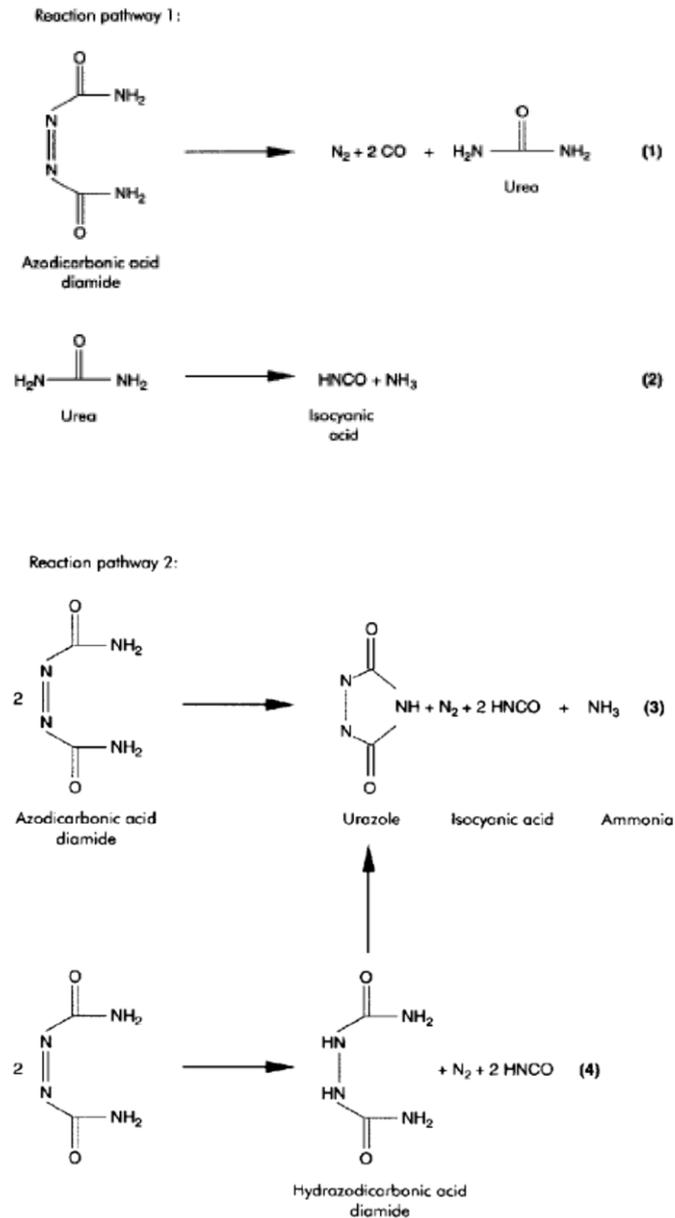


Figura 4. Esquema de la descomposición de la azodicarbonamida

La descomposición y consecuentemente la evolución del gas liberado durante la misma depende del tiempo y la temperatura. La tasa de liberación de gas puede variar con el tamaño de partícula del agente espumante que se utilice. En las siguientes gráficas se muestra el efecto de la temperatura y el tamaño de partícula en la descomposición del agente espumante [10]:

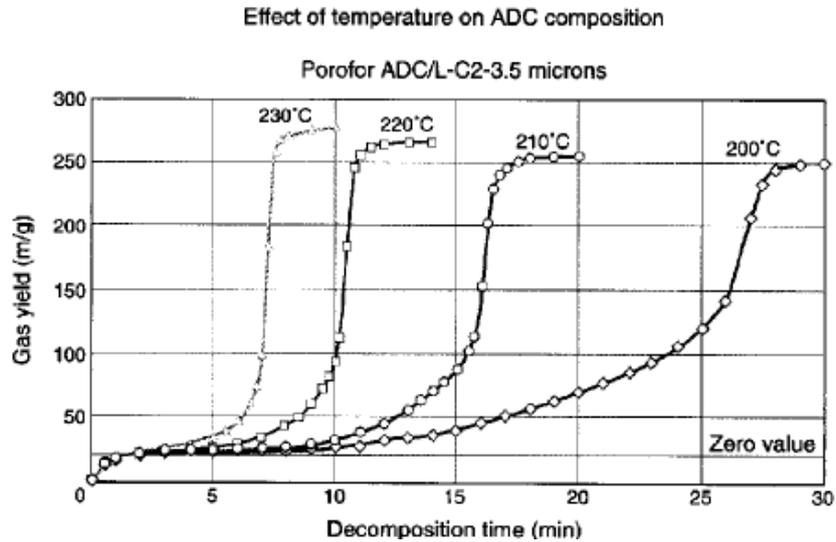


Figura 5. Gas generado en la descomposición de la azodicarbonamida en un programa isoterma de temperaturas

La descomposición es dependiente tanto del tiempo como de la temperatura en todos los agentes espumantes. Es por esto que al aumentar la temperatura de procesamiento, se acelera la descomposición como se aprecia en la figura.

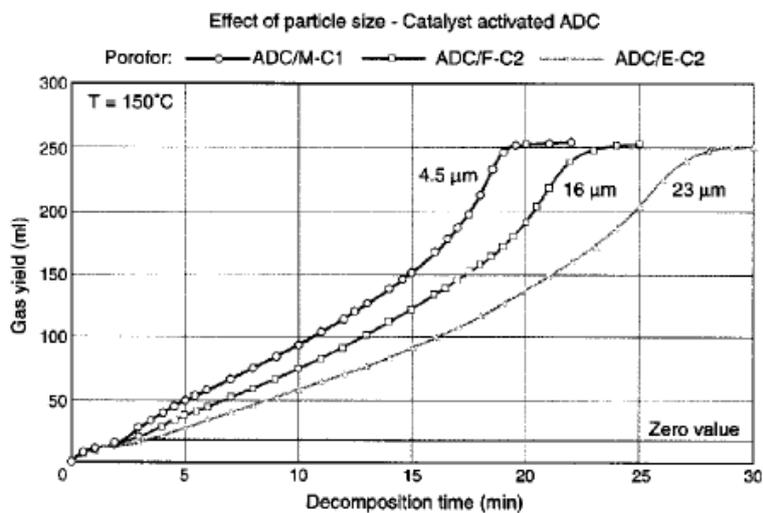


Figura 6. Gas generado en la descomposición de la azodicarbonamida para distinto tamaño de partícula.

El tamaño de partícula es un factor importante en la determinación de la velocidad de la descomposición. A medida que el diámetro de la partícula disminuye, el área superficial aumenta. Por ello, la transmisión de calor a la partícula de ADC es más efectiva y más rápida, influyendo en la velocidad de descomposición de la azodicarbonamida. En la figura se observa, para el caso de la ADC activada químicamente para que comience la reacción a temperaturas más bajas (en este trabajo la ADC no está activada), que la descomposición es más rápida cuanto más pequeño es el tamaño de partícula aunque el porcentaje de gas emitido es similar en los tres casos representados.

Concretamente en esta memoria se plasmarán los resultados obtenidos con tamaños de partícula de azodicarbonamida de $5\mu m$, $15\mu m$ y $25\mu m$ al someter las muestras a un proceso de calentamiento isoterma y otro proceso con temperatura variable a lo largo del tiempo.

3.3 Mecanismos físicos involucrados en un proceso de espumado

A fin de entender mejor los distintos factores que afectan a un proceso de espumado y a la posterior estructura celular y propiedades de la espuma generada, se explican a continuación las principales etapas de un proceso de espumado de una matriz polimérica. Estos mecanismos son comunes a todos los procesos de espumado, siendo lo que varía en función del proceso elegido el peso que cada uno de ellos pueda tener en la estructura final del material [10].

Los principales mecanismos involucrados son la nucleación celular, el crecimiento de las celdas, la coalescencia y engrosamiento y la estabilización de la estructura celular.

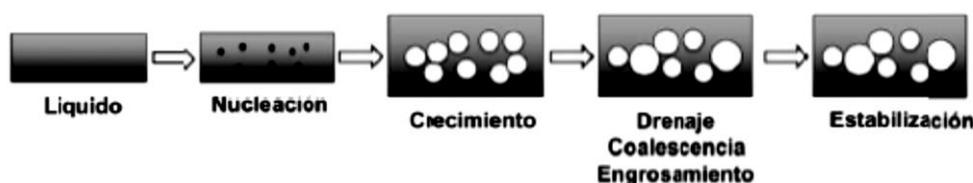


Figura 7. Etapas del proceso de espumado en materiales poliméricos.

- **Nucleación**

Se considera la etapa inicial del proceso de espumado y consiste en la generación espontánea de una fase gaseosa en este caso, en forma de celdillas. Este mecanismo comienza con la formación de pequeñas celdas llamadas núcleos y la difusión de la fase

gaseosa desde el polímero en estado fundido hasta la celda. En este caso la generación de la fase gaseosa se produce por la degradación del agente espumante químico debido a un aumento de temperatura en el caso del espumado libre o por un brusco cambio en la presión en el espumado por extrusión.

Se suele clasificar la nucleación en **homogénea** cuando se produce por fluctuaciones al azar de la mezcla de polímero y gas sin presencia de agentes nucleantes o **heterogénea** (la más común) cuando el proceso de nucleación se produce en la interfase líquido/sólido entre el polímero y el agente nucleante, ya que la energía de formación de la celda es menor. En un caso general, la energía de formación de una celda está dada por la siguiente expresión (Ecuación 6):

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta p^2} \quad \text{Ecuación(6)}$$

Donde ΔG^* es la energía libre de Gibbs del sistema, Δp es la diferencia de presión entre el gas en la celda y el gas disuelto en el polímero y σ la tensión superficial.

Asimismo, la velocidad de nucleación está relacionada con esta expresión de la forma (Ecuación 7):

$$N = C \cdot f \cdot \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{K_B T}\right] \quad \text{Ecuación(7)}$$

Donde C es la concentración de agentes nucleantes, f es la frecuencia que tiene en cuenta los efectos de la cinética de transporte y la frecuencia de colisión de las moléculas de gas, K_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

La nucleación es uno de los mecanismos clave para optimizar la producción de espumas puesto que una nucleación eficiente puede llevar a obtener una espuma con una estructura celular capaz de maximizar las propiedades de la misma. En la producción de materiales celulares a escala industrial es común utilizar agentes nucleantes que ayuden en el proceso de nucleación de las celdillas. El más típico y común es quizá el talco, aunque en los últimos años se ha investigado bastante en torno a la adición de nanopartículas como agentes nucleantes. Los agentes espumantes químicos son “autonucleantes” ya que los residuos sólidos que quedan en el polímero tras su descomposición pueden actuar como puntos preferentes de nucleación [2].

- **Crecimiento celular**

Tras el proceso de nucleación y una vez las celdas están formadas, éstas pueden crecer por la presión que las moléculas de gas ejercen desde el interior y que difunden desde el polímero, en estado total o parcialmente fundido, debido al gradiente de presión entre la matriz (alta presión) y las celdas (baja presión). Dependiendo del agente espumante utilizado, de la temperatura y de la matriz polimérica, la presión crítica para que pueda crecer una celdilla va a variar. Por tanto para que se produzca el crecimiento, la presión del gas en el interior de la celdilla tiene que ser siempre mayor que la presión del material fundido que la rodea. Este crecimiento, descrito por modelos que predicen el aumento de las celdas en un fluido newtoniano de viscosidad constante, continúa hasta que se alcanza un punto de equilibrio de la presión con la tensión superficial de las paredes de la celda.

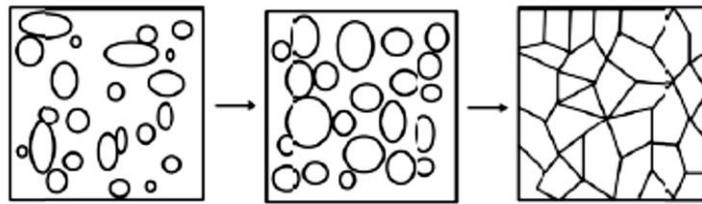


Figura 8 . Representación del crecimiento de las celdas en un polímero fundido

- **Mecanismos de degeneración de la estructura celular**

Tras la nucleación, las celdas crecen hasta que se convierten en poliedros aislados de los demás por membranas (paredes celulares). Es entonces cuando entran en juego los mecanismos de degeneración de la estructura al tender la estructura celular a evolucionar hacia estructuras que minimicen el área superficial, llegando a formar celdas de mayor tamaño. El *engrosamiento* es uno de los mecanismos de degeneración más importantes. En él, el gas de las celdillas más pequeñas difunde hacia las más grandes por el gradiente de presión de gas entre ellas. De este modo, conduce a estructuras caracterizadas por celdas grandes rodeadas de celdas pequeñas. En este proceso intervienen el coeficiente de difusión del gas y la permeabilidad del polímero además del gradiente de presión entre celdillas. El mecanismo puede ser definido por la siguiente expresión (Ecuación 8)

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Ecuación(8)}$$

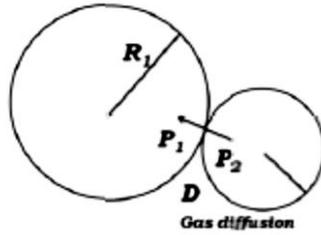


Figura 9. Esquema del mecanismo de engrosamiento de dos celdillas.

R_2 reduce su tamaño mientras que R_1 lo aumenta por la difusión del gas entre celdillas.

El drenaje es otro mecanismo de degeneración en el que el material fundido fluye desde las paredes celulares hacia las aristas, controlado por las *fuerzas gravitatorias* que pueden provocar un gradiente de densidad macroscópica en la espuma.

El tercer y último mecanismo de degeneración del que se hablará es la *coalescencia*, donde las membranas que constituyen las paredes de las celdas ceden debido al crecimiento, ocasionando la unión de las mismas. Al fenómeno por el cual se unen dos celdillas se denomina *coalescencia*.

- **Estabilización**

La última etapa y no por ello menos importante es la estabilización. Si el material celular no se estabiliza de forma adecuada no se generarán productos de buena calidad. En este mecanismo se consigue atrapar en el interior de las celdas el gas generado por la descomposición del agente espumante y depende de la viscosidad del polímero. Cuando la matriz polimérica se enfría, al llegar a la temperatura de cristalización (si es semicristalino) o de transición vítrea (si es amorfo), se forma una piel externa que limita la pérdida de gas por la superficie.

Durante el desarrollo de este trabajo se ha intentado evaluar y cuantificar la influencia del tamaño de partícula del agente espumante en cada uno de los mecanismos físicos descritos. Además, dicha evaluación y análisis se ha llevado a cabo en dos procesos de espumado distintos (espumado libre y espumado por extrusión) que se describen más en detalle en la siguiente sección.

3.4 Procesos de producción de materiales celulares poliméricos

Dentro de los materiales celulares poliméricos con matriz termoplástica hay una gran variedad de procesos de producción. La elección de uno u otro método depende de la densidad final del material que se desea obtener. Algunos de los más utilizados son el moldeo por inyección, el moldeo por compresión en una o dos etapas, la disolución de gas

en el polímero, el rotomoldeo, el espumado por extrusión y el espumado libre [2]. Precisamente se pasarán a describir los dos últimos métodos nombrados ya que han sido los escogidos para llevar a cabo este trabajo.

- **Espumado libre**

Este proceso de espumado cuenta con cuatro etapas:

- 1) Mezclado del polímero y los aditivos: Manualmente se mezclan el polietileno de baja densidad con la azodicarbonamida.
- 2) Fabricación del precursor: Se homogeniza la mezcla obtenida en el paso anterior mediante un proceso de extrusión (mezclado en fundido). Posteriormente en las planchas de platos fríos y platos calientes se fabrica el precursor que se va a someter a ensayos.
- 3) Espumado: Mediante el calentamiento del precursor en un horno de convección a una temperatura determinada y a presión atmosférica se consigue fundir el polímero y descomponer el agente espumante, obteniendo el material celular.
- 4) Enfriamiento y estabilización: Al sacar las espumas del horno se deja enfriar para que la matriz polimérica cristalice y sea posible de esta manera estudiar los efectos físicos que aparecen a lo largo del proceso de espumado.

Se ha escogido la técnica de espumado libre debido a la facilidad para hacer cinéticas de espumado; es decir, el análisis *ex situ* de la evolución en un proceso de espumado a cada tiempo lo cual permite identificar y cuantificar los mecanismos que ocurren a lo largo del proceso.



Figura 10. Horno eléctrico de convección.

- **Espumado por extrusión**

En la producción de materiales espumados por extrusión se debe controlar de forma precisa tanto la temperatura como la presión del fundido ya que de estas dos variables va a depender en gran medida la efectividad del proceso. En este proceso se introduce el polímero junto con el agente espumante a través de la tolva que a una velocidad también controlada, va a ir introduciendo al material en la extrusora, donde por medio de dos husillos mueve el polímero con agente espumante a distintas zonas precalentadas con una temperatura determinada. Es muy importante la selección de temperaturas ya que en el interior de la extrusora se desea obtener una disolución sobresaturada de gas (producido por el agente espumante) en el polímero, que al pasar por la boquilla y debido a la caída de presión que se produce en ese punto hace que las celdillas nucleen en la mezcla y crezcan según el gas generado por el agente espumante. Posteriormente se enfría el material espumado en aire para congelar la estructura celular al cristalizar el polímero para su análisis. Se muestra a continuación un esquema de las etapas mencionadas.

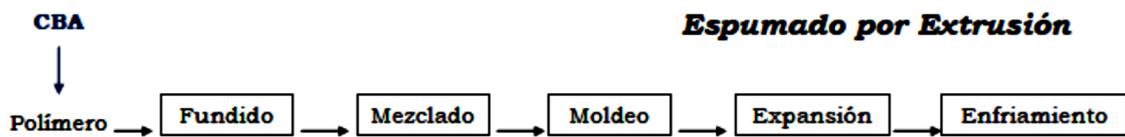


Figura 11. Etapas del proceso de espumado por extrusión

Se ha elegido este método porque permitirá realizar un análisis comparativo de la influencia del tamaño de partícula del agente espumante en un proceso de espumado en el que la nucleación se controle mediante la caída de presión que tiene lugar en la boquilla.

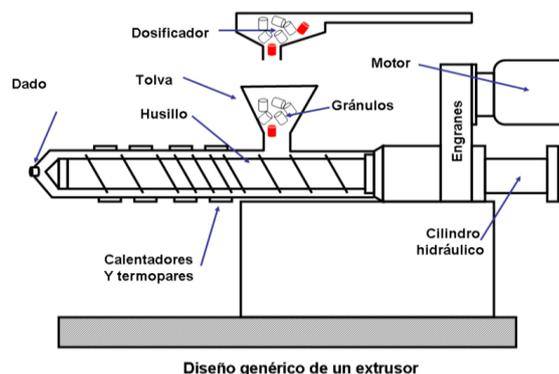


Figura 12. Diseño de un equipo de extrusión.

4. MATERIAS PRIMAS. PRODUCCIÓN DE LOS MATERIALES CELULARES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este apartado se detallan las pautas seguidas en la parte experimental del Trabajo de Fin de Grado tanto en el proceso de espumado libre como en el espumado por extrusión, de forma que sea posible entender los mecanismos que tienen lugar durante el espumado de las muestras.

4.1 Selección de materias primas

Con el objetivo de observar las diferencias producidas en el espumado de un polímero provocadas por la diferencia del tamaño de partícula del agente espumante. Se han escogido tres tipos de azodicarbonamida cuyas especificaciones facilitadas por los fabricantes a través de su hoja técnica son las siguientes:

- *UNIFOAM AZ VI-25* con tamaño nominal de partícula de $5\mu m$. Se referirá a ella con ADC-5.
- *DONG JIN* con un tamaño nominal de partícula de $15\mu m$. Se referirá a ella con ADC-15.
- *AZ TGL-17* con un tamaño nominal de partícula de $25\mu m$. Se referirá a ella con ADC-25.

El polímero que se empleará como matriz del material celular es el polietileno de baja densidad (LDPE). Es un polímero de cadena ramificada y de densidad más baja que la del polietileno de alta densidad ($0,92 \frac{g}{cm^3}$ frente a $0,94 \frac{g}{cm^3}$). El grado elegido es PE003 Repsol.

4.2 Procesos de fabricación del material celular

4.2.1 Espumado libre

El primer paso consiste en mezclar de forma manual los productos que se utilizarán; el polímero y el agente espumante. Una vez se tiene la mezcla homogénea de polietileno y azodicarbonamida, se introduce en la *extrusora de doble husillo* manualmente ya que de otra forma el agente espumante, por efecto de la gravedad, quedaría en la parte inferior de la tolva resultando un producto con una mala distribución de la ADC. Se muestra a continuación un esquema del programa de temperatura de las diferentes zonas de la extrusora:

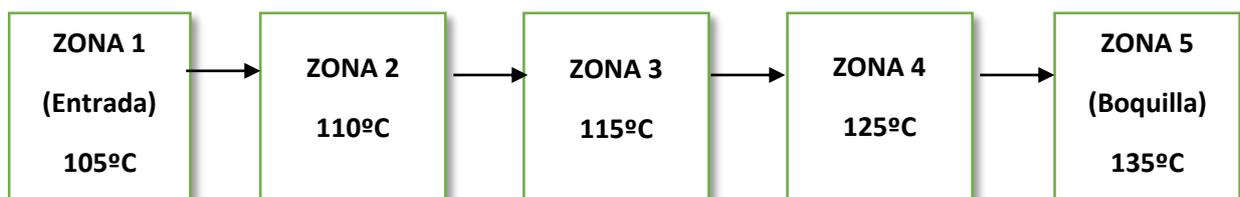


Figura 13. Programa de temperaturas de la extrusora en el mezclado y homogeneizado de las materias primas.

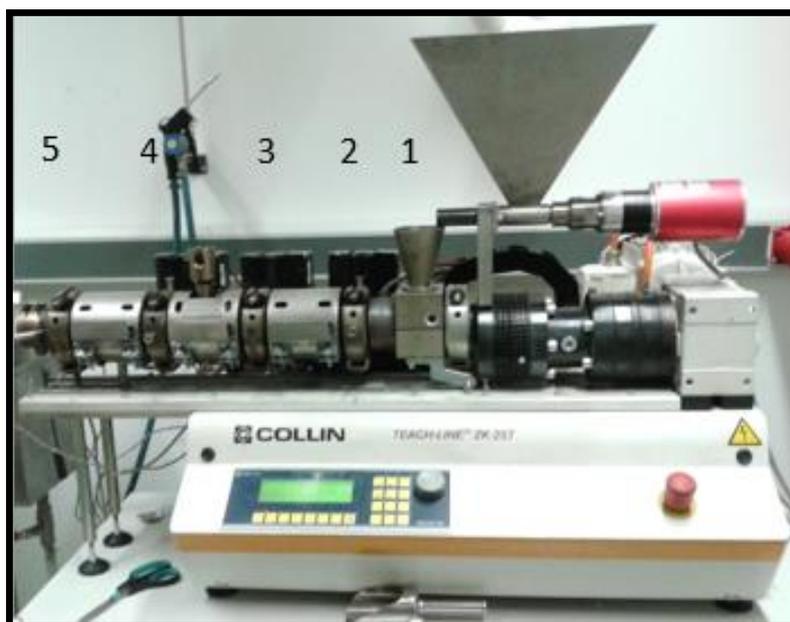


Figura 14. Extrusora de doble husillo

A estas temperaturas se consigue que el polímero funda y el agente espumante se disperse sin descomponerse de forma prematura.

La extrusión se ha realizado con una velocidad de los husillos de 25 rpm. La presión media en la boquilla es de 70 bar. El producto extruido se pasa por una granceadora que lo convierte en pequeños *pellets* facilitando su almacenamiento y posterior procesado.

Este proceso se realiza dos veces para obtener un producto correctamente homogeneizado.

El siguiente paso es la fabricación de las planchas a partir del material precursor. Para ello se deposita la granza en un molde de acero de 4mm de espesor que a su vez se coloca entre dos planchas de silicona y otras dos de acero formando un “sándwich” para conseguir una forma adecuada de las planchas e impedir una pérdida excesiva de material (ver figura 15).

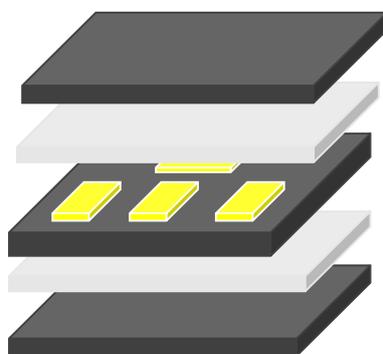


Figura 15. Esquema del molde de fabricación de planchas de material precursor.



Figura 16. Plancha de material precursor

El molde se introduce en una *prensa de platos fríos y platos calientes*. En el siguiente esquema se visualiza de forma sencilla el programa de temperatura y presión elegidas:

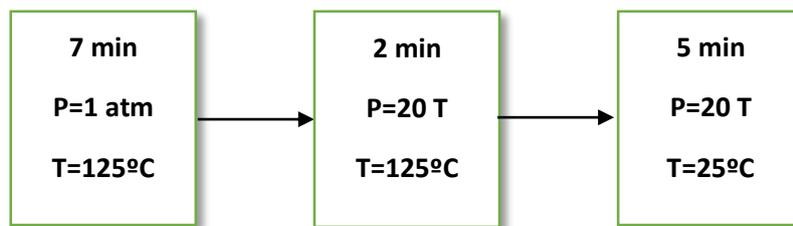


Figura 16. Programa de tiempos, temperaturas y presiones en la prensa de platos fríos y platos calientes en la fabricación de planchas de material precursor.

Primero los pellets de LDPE+ADC funden y rellenan el molde de la plancha. A continuación se aplica presión para que se compacte el fundido y finalmente se enfría el material para que el polímero cristalice y adopte la forma del molde, obteniendo de esta forma un precursor sólido que se utilizará para las pruebas de espumado y/o para la caracterización del mismo.



Figura 17. Prensa de platos fríos y platos calientes.

Para fabricar los materiales celulares poliméricos se han calentado unas probetas obtenidas de las planchas de precursor previamente fabricadas de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ de superficie y 4mm de espesor en un horno de convección. Este dispositivo permite calentar y mantener una elevada temperatura el tiempo deseado, que en este caso serán 200°C por ser la temperatura de descomposición del agente espumante químico. Los tiempos de calentamiento elegidos a partir de los cuales se efectuará el estudio de la cinética de espumado son 10, 15, 20, 25, 30 y 60 minutos.

4.2.2 Espumado por extrusión

En este proceso de espumado las mezclas homogéneas de LDPE+ADC de distinto tamaño de partícula se introducen directamente en una *extrusora de doble husillo*. El programa de temperatura elegido tiene forma de parábola invertida; es decir, la temperatura aumenta hasta la zona media de la extrusora para descomponer el agente espumante y luego desciende hasta llegar a un mínimo en la boquilla con el fin de reducir la temperatura del fundido. Esta reducción de la temperatura permite aumentar la viscosidad del fundido y facilitar el proceso de enfriamiento y cristalización del material.

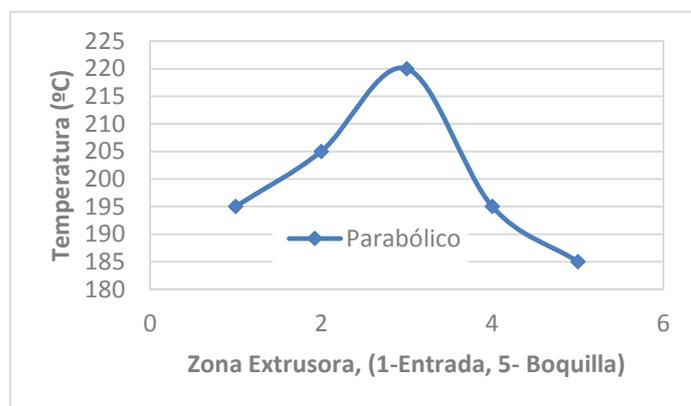


Figura 18. Perfil parabólico de temperaturas en el espumado por extrusión.

En el siguiente esquema se muestran las temperaturas de las distintas zonas de la extrusora:



Figura 19. Esquema del perfil parabólico de temperaturas en las distintas zonas de la extrusora.

4.3 Técnicas de caracterización

A continuación se describen los fundamentos físicos de las técnicas de caracterización que han sido empleadas y que permiten obtener información detallada de las muestras espumadas fabricadas y de sus precursores.

4.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC):

Esta técnica mide las diferencias entre la cantidad de calor absorbido o desprendido por una sustancia en función de la temperatura cuando se calienta a ritmo constante. El aparato que registra las medidas es un calorímetro. El área bajo los picos de las curvas de DSC es directamente proporcional al cambio de entalpía y a la masa de la muestra e inversamente proporcional a una constante de calibración K que no cambia con la temperatura (Ecuación 9).

$$A = \frac{\Delta H \cdot m}{K} \quad \text{Ecuación(9)}$$

Al igual que el TGA, además del diseño del aparato, los factores más influyentes son la atmósfera en la que está envuelta la muestra y la velocidad de calentamiento. La figura 13 muestra el equipo utilizado para llevar a cabo los ensayos.

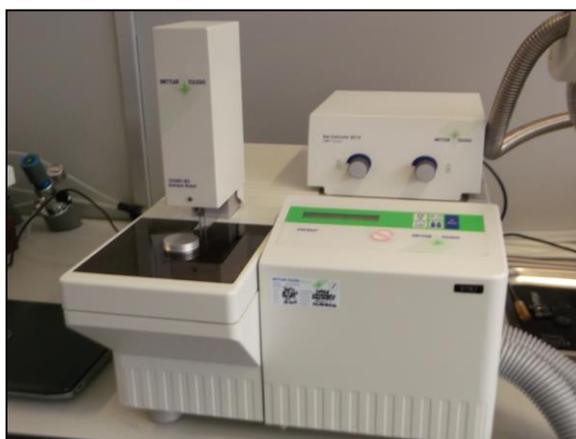


Figura 20. Dispositivo para realizar ensayos de DSC Mettler Toledo DSC822e

Este equipo se ha utilizado para caracterizar la matriz polimérica (LDPE). El programa de temperaturas elegido, ha sido un calentamiento desde -40°C hasta 200°C a una velocidad de $10\text{K}/\text{min}$ en atmósfera inerte de nitrógeno. A continuación se mantiene la muestra a 200°C durante 3 minutos para borrar la historia térmica del polímero. Le sigue un enfriamiento de 200°C hasta los -40°C a una velocidad de

-20K/min para finalizar con un calentamiento hasta los 200°C nuevamente a una velocidad de 10k/min donde ya no aparece la historia térmica del material. Las curvas obtenidas permiten obtener el grado de cristalinidad del polímero y las temperaturas de fusión y cristalización del mismo

4.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA):

Esta técnica determina la ganancia o pérdida de masa en un programa de temperatura dado. Estos programas pueden ser **isotermos** cuando mantienen la temperatura constante para observar la evolución de la muestra con el tiempo o **dinámicos**, en los que la temperatura varía en un programa definido en una atmósfera controlada que no interfiera en la reacción. En este trabajo se realizarán análisis de ambos tipos para ver el porcentaje de gas liberado en función de la temperatura y del tiempo, tanto en la azodicarbonamida pura como de la mezclada con el polímero. La razón de elegir ambos tipos de segmento, isoterma y dinámico es que el programa isoterma reproduce las condiciones térmicas que tienen lugar en el proceso de espumado libre en el horno de convección. Por otra parte el segmento dinámico pretende reproducir el comportamiento del agente espumante en el proceso de espumado por extrusión que, si bien no coincide en el valor nominal de temperaturas, permite estudiar la descomposición del agente espumante cuando sufre un calentamiento a diferentes temperaturas.

El programa isoterma de temperaturas consiste en un introducir la muestra a 200°C durante 60 minutos. En el programa dinámico se calienta la muestra desde los 50°C hasta los 650°C con una velocidad de 20K/min. Ambos se realizarán en atmósfera inerte de nitrógeno.

El equipo utilizado para estos ensayos se muestra en la siguiente figura:



Figura 21. Balanza Termogravimétrica Metler Toledo TGA/SDTA851e

4.3.3 Medida de la densidad

La medida de la densidad de las muestras espumadas se efectuará mediante el método de Arquímedes. Para ello se empleará un dispositivo que adaptado a la balanza de precisión *Mettler Toledo AT261 Delta Range* que permite, una vez obtenida la masa con una precisión de 10^{-4} g y la fuerza de empuje de la muestra en agua con la misma precisión, obtener la densidad de la siguiente forma (Ecuación 10):

$$\rho = \frac{A}{P} \cdot \rho_0 \quad \text{Ecuación(10)}$$

Siendo ρ la densidad de la muestra, A el peso de la muestra en aire, P el empuje de la muestra en el líquido y ρ_0 la densidad del líquido auxiliar a una temperatura dada por un termómetro.

Pese a que calcular la densidad geométrica es por lo general más simple cuando se tienen muestras con formas irregulares, el método aquí utilizado es notablemente más fiable. En el caso de este trabajo se determinará la densidad por este método tanto de las espumas poliméricas producidas por espumado libre como de las producidas por espumado por extrusión.

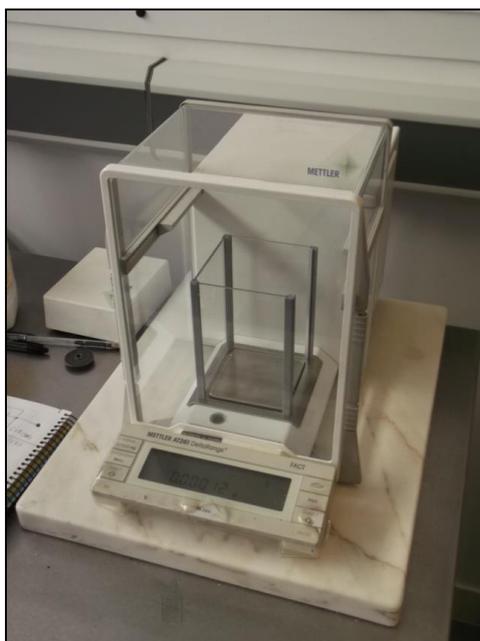


Figura 22. Balanza de precisión Mettler Toledo AT261 Delta Range.

4.3.4 Picnometría de gases

En ésta técnica permite determinar la densidad de sólidos irregulares. Para determinar la densidad de la muestra se mide la diferencia de volumen de aire que puede alojar una cámara con una capacidad tabulada, de tal forma que conociendo ese volumen y la masa, se calculará la densidad.



Figura 23. AccuPyc II 1340 from Micrometrics

Se utilizará el picnómetro (figuras 16 y 17) como instrumento para medir la densidad de la granza del material extruido y conocer así de forma precisa la densidad de los sólidos de partida.

4.3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM):

En un microscopio electrónico de barrido se hace incidir un haz de electrones acelerados con energías cinéticas de unos cientos de eV, sobre una muestra opaca a los electrones. El haz se focaliza sobre la superficie de la muestra realizando un barrido de ésta siguiendo trayectoria de líneas paralelas.

De las radiaciones resultantes de la interacción entre el haz incidente y la muestra, los más importantes son los *electrones secundarios*, de baja energía que resultan por la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra debido a la colisión con el haz y los *electrones retrodispersados*, que son electrones del haz incidente que han interactuado con la superficie del material. La intensidad de la señal va a dar cuenta de la topografía de la muestra permitiendo observar con un gran aumento la superficie del material que se quiera analizar.

En el trabajo, esta técnica ha sido empleada en la caracterización del precursor y de las espumas obtenidas mediante los dos procedimientos de espumado. En el último caso, se ha depositado una película de oro en la superficie de las muestras para permitir que el haz de electrones primarios choque contra la muestra que será eléctricamente conductora.

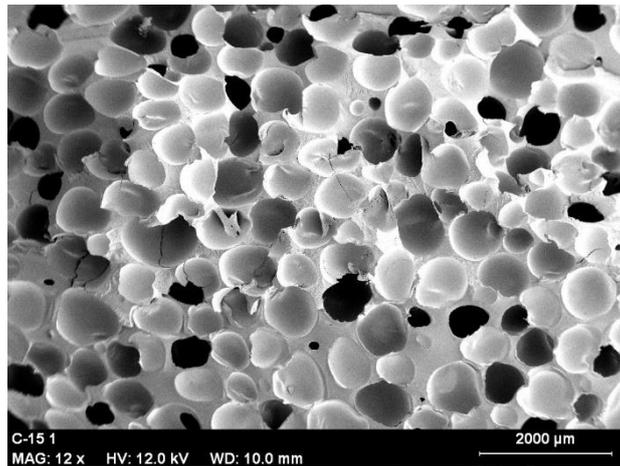
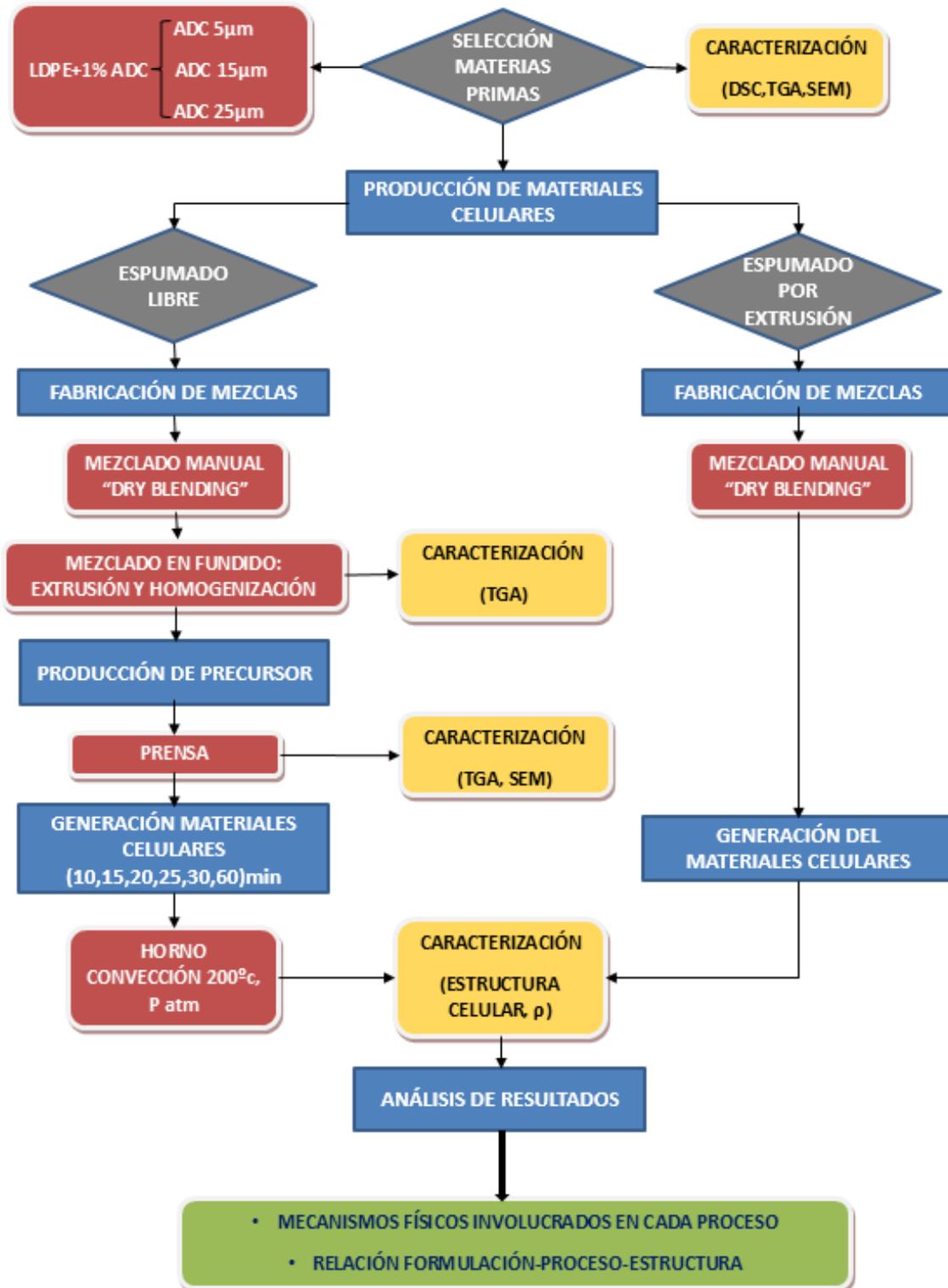


Figura 24. Imagen SEM de un material espumado.

Una vez se tiene la imagen SEM de la muestra, mediante el software desarrollado en el laboratorio CellMat, basado en el programa Image J, se obtendrán los parámetros necesarios para el análisis de los materiales celulares como pueden ser el *tamaño medio de celdilla* (ϕ), la *densidad celular* N_v , la *densidad de puntos de nucleación* N_0 o el *ratio de anisotropía* (R).

5. METODOLOGÍA DE TRABAJO

A continuación se muestra en un esquema la metodología de trabajo que se ha seguido para la parte experimental del estudio.



Como se puede apreciar se, ha trabajado de forma paralela en los dos procesos de fabricación de material espumado. Los materiales celulares producidos se han caracterizado siguiendo el mismo protocolo, analizando parámetros como ϕ , N_0 y N_v introducidos y explicados con más detalle en el estado del arte.

El análisis de los materiales permitirá determinar cuáles de los mecanismos descritos predominan en uno u otro proceso, lo que ayudará a tratar de establecer la relación formulación-proceso-estructura en los materiales generados.

6. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos gracias a las técnicas de caracterización aplicadas sobre el material de estudio a lo largo de su proceso de espumado.

6.1 Caracterización de las materias primas

Para conocer las características de los materiales de partida con los que se va a proceder a realizar el estudio, se ha caracterizado paralelamente el polímero y los distintos tipos de agentes espumantes químicos exotérmicos.

- Polietileno de baja densidad (LDPE)

Para determinar algunas de las propiedades del polietileno de baja densidad, se ha realizado un ensayo de DSC en el programa de temperatura que se indicaba en el apartado 5.2.1. En cada tramo de calentamiento o enfriamiento se obtienen las temperaturas de fusión y el grado de cristalinidad del polímero. Estos valores quedan reflejados en la siguiente curva y recogidos en la tabla que se muestra a continuación:

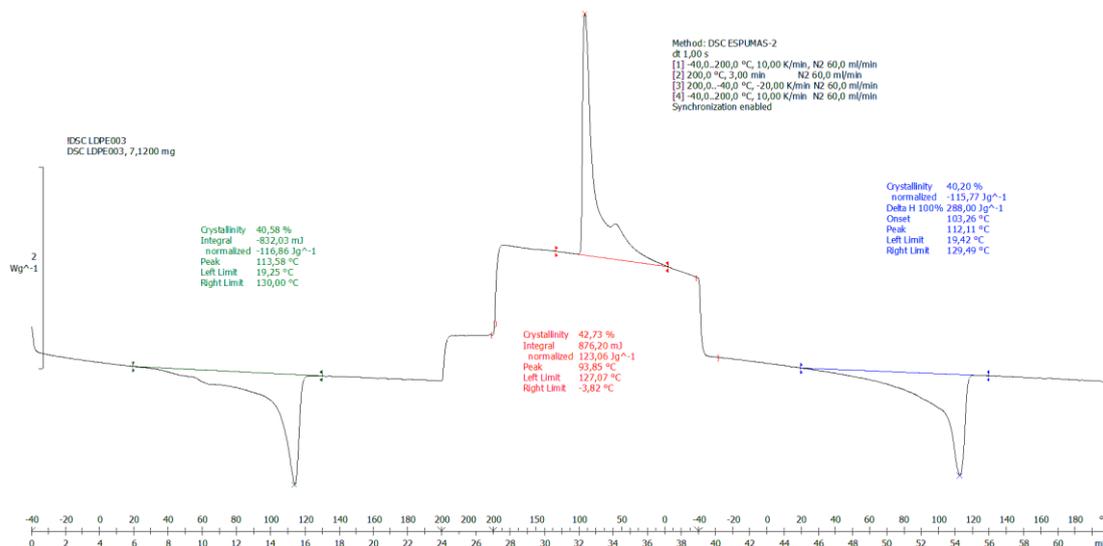


Figura 25. Calorimetría diferencial de barrido del LDPE

1^{er} calentamiento		Cristalización		2^o calentamiento	
$T_M(^{\circ}C)$	$\chi_c(\%)$	$T_c(^{\circ}C)$	$\chi_c(\%)$	$T_M(^{\circ}C)$	$\chi_c(\%)$
113,58	40,58	93,85	42,73	112,11	40,20

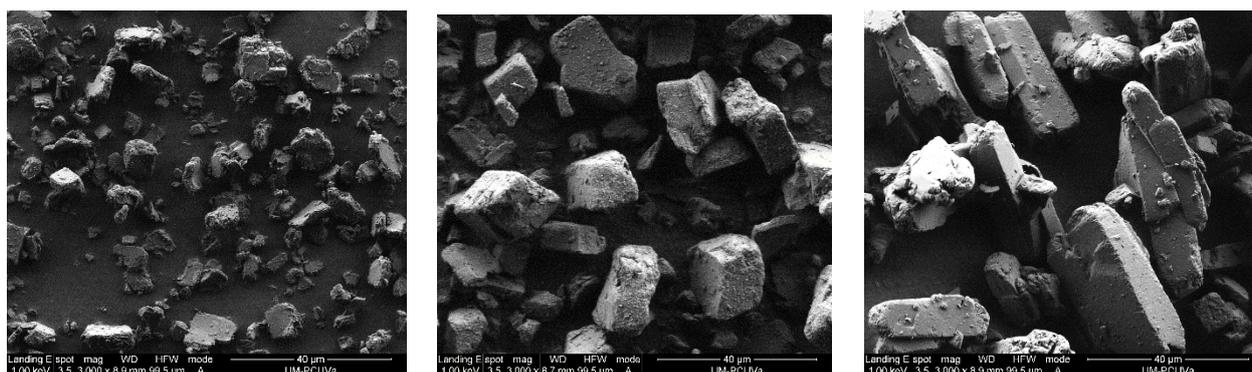
Tabla 1. Temperaturas de cristalización y fusión y cristalinidad del material.

El polímero, una vez ha sido eliminada su historia térmica mediante un calentamiento isoterma a 200°C durante 3 minutos, presenta una cristalinidad del 40,2% y su temperatura de fusión es 112,11°C.

- Agente espumante exotérmico

La azodicarbonamida pura ha pasado por varios procesos de caracterización ya que la comprensión de las conclusiones obtenidas del proceso de espumación pasan por una caracterización en detalle del funcionamiento del agente espumante.

Inicialmente se ha realizado un análisis de la morfología de las partículas mediante *microscopía electrónica de barrido*. Las muestras de azodicarbonamida han sido depositadas sobre una cinta adhesiva de carbono, realizando un soplado con aire comprimido y logrando de esta manera una correcta dispersión de las partículas sin influir negativamente en su morfología. Se muestran a continuación algunas de las imágenes obtenidas por este método:



ADC 5

ADC 15

ADC 25

Figura 26. Imágenes SEM de los tres tipos de azodicarbonamida pura.

Se aprecia en estas imágenes realizadas a 3000 aumentos la morfología de los distintos tipos de ADC. Típicamente se considera que las partículas de azodicarbonamida son cubos que al

descomponerse se exfolian generando gas y dejando un residuo sólido como productos de esta descomposición. En la figura cabe destacar que las partículas de ADC-5 pueden asemejar su morfología a la de un cubo aunque ligeramente deformado. En el caso de ADC-15, las partículas son de mayor tamaño pero siguen conservando dicha morfología cúbica. Por último, se aprecia que las partículas de ADC-25 ya no conservan la forma cúbica, sino que se asemeja más a un prisma puesto que uno de los lados de la partícula es sustancialmente mayor que los otros dos.

En este caso, con el fin de ser consecuentes con lo observado en las imágenes, se tomarán las dimensiones promedio de diez partículas en dos direcciones. Una vez hecho esto se calculará el volumen suponiendo que no son cubos sino prismas, siendo el lado de menor longitud el que se repite, Tal y como se representa en la siguiente figura:

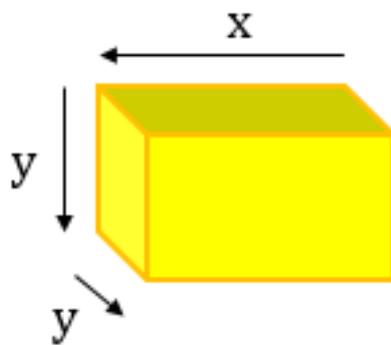


Figura 27. Representación de una partícula de ADC en forma de prisma.

De esta forma se tendrá una idea del tamaño promedio real de las partículas de ADC de que se dispone. Los resultados obtenidos de la caracterización de la partícula se muestran en la tabla siguiente:

	X/microns	Y/microns	Vp (<i>microns</i>³)	(X+Y)/2 (microns)
ADC 5	7,8 ± 2,5	6,4 ± 2,3	321,7	7,1
ADC 15	18,6 ± 5,3	10,7 ± 2,1	2153	14,7
ADC 25	33,4 ± 7,1	9,9 ± 3,2	3328,2	21,7

Tabla 2. Dimensiones de las partículas para los diferentes tipos de ADC.

El error de estas medidas se ha calculado como la desviación estándar. Se introduce además en la tabla el valor $(X + Y)/2$, el cual es una media de los lados de las partículas de ADC asumiendo que son cubos. Esto será de utilidad más adelante cuando se calcule el tamaño

de las partículas de agente espumante una vez ha sido procesado el material en el que se encuentran dispersas.

Posteriormente se ha realizado el estudio térmico del agente espumante en el que se ha tratado de apreciar la diferencia debida al distinto tamaño de partícula de ADC. La técnica utilizada ha sido el análisis termogravimétrico (TGA). Se ha empleado un programa isoterma de calentamiento a 200°C durante 60 minutos y un programa dinámico que calienta la muestra desde los 50°C hasta los 650°C a una velocidad de 20K/min.

La siguiente gráfica muestra las curvas de **TGA isoterma** para los tres tipos de ADC pura en la que se representa el porcentaje de azodicarbonamida descompuesta en función del tiempo:

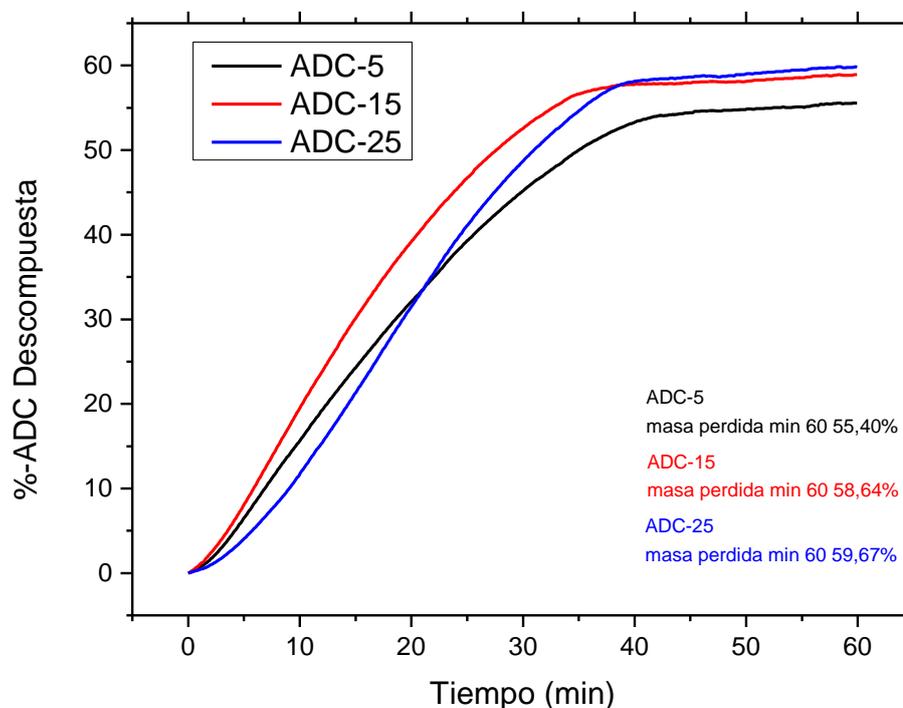


Figura 28. Análisis TGA isoterma de los tres tipos de ADC pura.

La cantidad de masa de ADC perdida se puede entender como la cantidad de gas generado por la descomposición del agente espumante. De este modo en el minuto 60 la ADC-5 es la que menos gas ha generado (la masa perdida es un 55,4%), seguida por la ADC-15 (58,64% de masa perdida) y siendo ADC-25 la que genera mayor cantidad de gas (pierde un 59,67%

de masa), teniendo en cuenta que se tiene un 100% de agente espumante, lo cual es importante cuando se compare con otros análisis termogravimétricos efectuados en el trabajo y en los que se incluye además el polímero, debido al carácter autocatalítico de la reacción.

El programa **dinámico** de temperaturas, al igual que el isoterma, se muestra en las tres curvas contenidas en la siguiente gráfica que representa el porcentaje de descomposición del agente espumante en función de la temperatura.

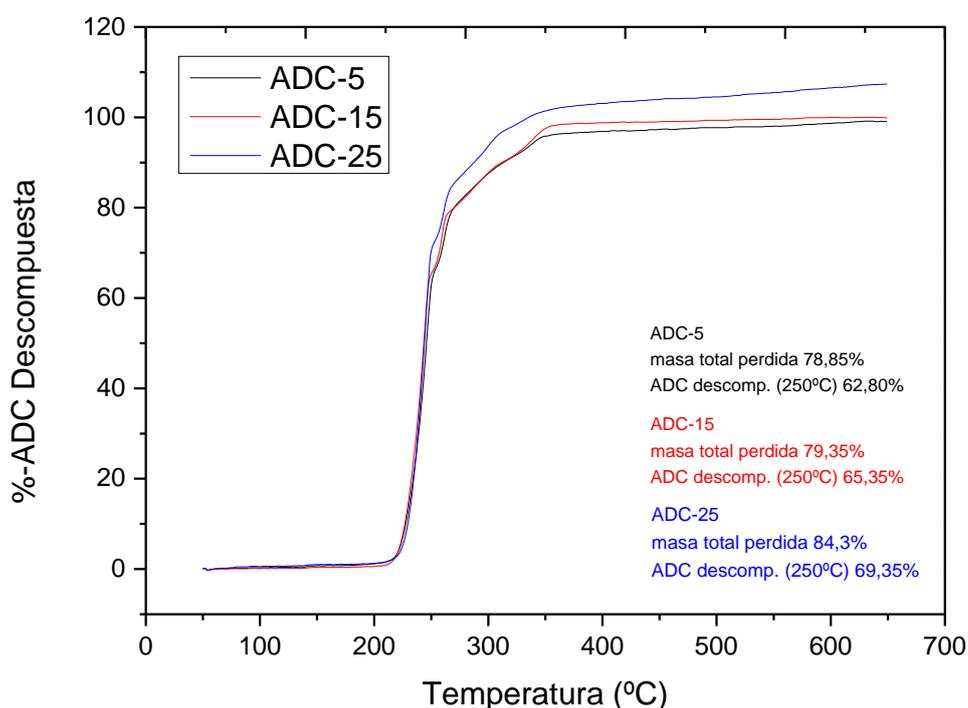


Figura 29. Análisis TGA dinámico de los tres tipos de ADC pura.

En la gráfica se comprueba que no hay diferencias importantes en el rango de temperaturas de descomposición de la azodicarbonamida entre los diferentes tamaños de partícula. Esta descomposición se produce en dos tramos. El primero tiene lugar en el rango de temperaturas 200-250°C, generando gases de nitrógeno y monóxido de carbono además de urea. El segundo tramo se encuentra en el rango de temperaturas 250-350°C y está relacionado con la evolución del gas amoníaco y la generación del residuo de la urea, el ácido isociánico sólido.

En el proceso de espumado, el primer tramo de descomposición de la azodicarbonamida tendrá notablemente mayor importancia que el segundo tramo ya que el rango de

temperaturas en el espumado por extrusión no sobrepasará en ningún caso los 220°C. De este modo, porcentaje de descomposición del agente espumante a 250°C es mayor en el caso de la ADC-25 (con un 69,35% de ADC descompuesta), seguido por la ADC-15 (con un 65,35%) y por último la ADC-5 (con un 62,8% de ADC descompuesta), tal y como ocurría para el programa isoterma de temperaturas.

6.2 Materiales celulares producidos mediante espumado libre

En este apartado se muestran los resultados obtenidos mediante la aplicación de diversas técnicas de caracterización de las espumas poliméricas producidas exclusivamente por espumado libre.

6.2.1 Caracterización de los precursores

Los precursores fabricados a partir del material extruido y posteriormente prensados deben someterse a un análisis intensivo que permita dar una idea de sus propiedades frente al calentamiento o la dispersión del agente espumante en la matriz polimérica.

El primero de estos análisis se ha centrado en realizar un TGA de las planchas precursoras con un programa de temperaturas isoterma igual al realizado para la azodicarbonamida pura (200°C durante 60 minutos). De esta forma se podrán comparar los resultados e intentar prever lo que sucederá al calentar este material en el horno.

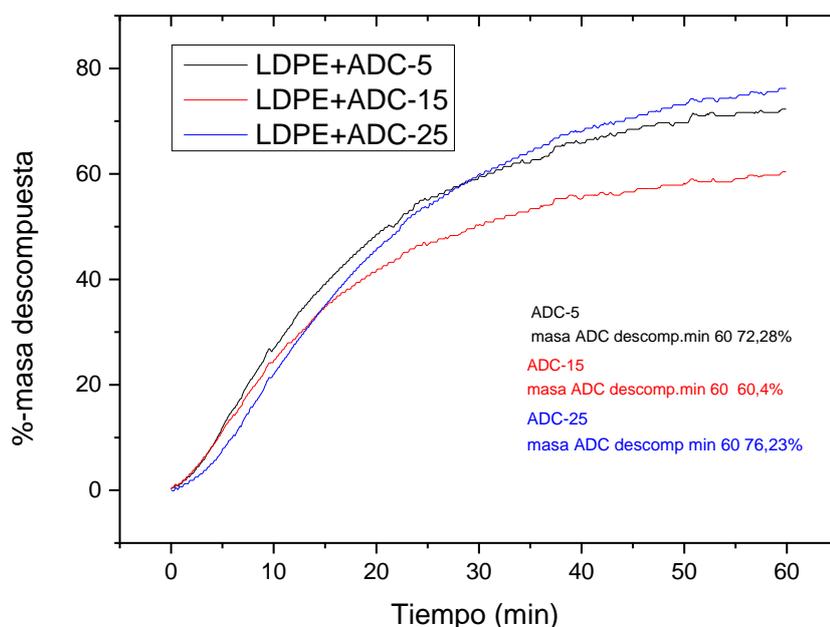


Figura 30. Análisis TGA isoterma de los materiales precursores LDPE+ADC.

La primera observación es el precursor con ADC-15 tiene un menor porcentaje de gas liberado con respecto a los otros dos. Hay que tener en cuenta que en la mezcla de polímero y agente espumante, el contenido nominal de éste último es de un 1% aproximadamente.

Sabiendo que el 1% de agente espumante en la mezcla LDPE+ADC corresponde a tener 5 gramos de azodicarbonamida y utilizando los porcentajes de pérdida de masa de la ADC pura y también los del precursor para cada tamaño de partícula, se ha determinado el contenido real de agente espumante en cada tipo de precursor. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

ADC+LDPE (1%)	Pérdida de masa (%)	Contenido ADC real (%)
ADC 5	72,28	1,23
ADC 15	60,4	1,04
ADC 25	76,23	1,23

Tabla 3. Porcentajes de pérdida de masa del ADC en el precursor de LDPE+ADC

De esto se deduce que el menor porcentaje de gas liberado por parte de la ADC 15 es debido a que se encuentra en menor proporción que los otros dos tipos de agente espumante en las correspondientes planchas de material precursor.

La descomposición de la azodicarbonamida es *autocatalítica*; es decir, que cuanto mayor sea la concentración de ADC, más rápida será la reacción, que es favorecida por el carácter exotérmico del proceso. Las diferencias en cuanto a la velocidad de descomposición se pueden deber a que en la mezcla de LDPE+ADC hay mucha menor concentración de agente espumante que en el caso de ADC pura y también a la menor transmisión térmica debido a encontrarse en el seno de un polímero. En las siguientes gráficas se observan las mencionadas diferencias:

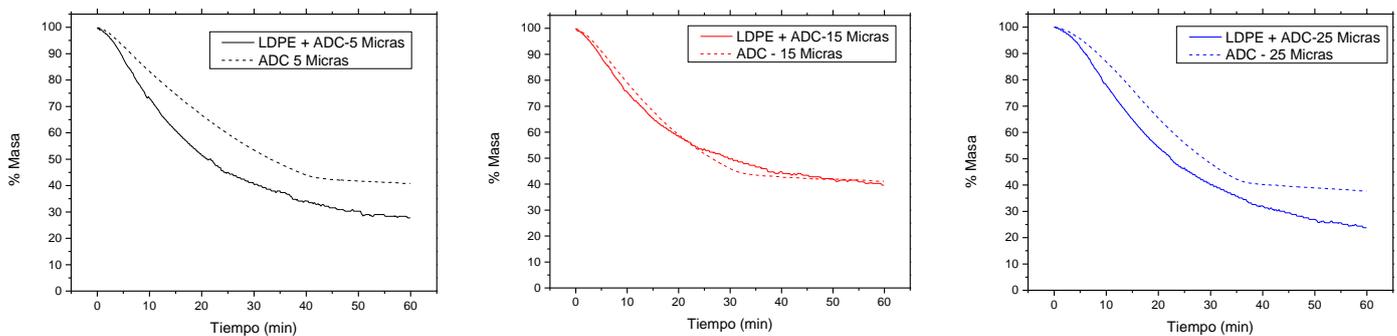


Figura 31. Comparativa de los TGA de la ADC pura y LDPE+ADC.

En la siguiente tabla se recoge el porcentaje de gas emitido al descomponerse la azodicarbonamida en diferentes tiempos y para cada tipo de ADC en el programa isotermo del análisis termogravimétrico de las muestras. Estos tiempos se corresponden a los seleccionados para las cinéticas de espumado realizadas en los ensayos de espumado libre. Estos datos se utilizarán como referencia para analizar la evolución de la densidad y la estructura celular de las mismas espumas en función del porcentaje de gas liberado.

Gas generado(%)	10min	15min	20min	25min	30min	60min
ADC 5	26,85	39,02	48,57	55,02	59,49	72,28
ADC 15	24,58	34,83	41,65	46,54	50,32	60,4
ADC 25	22,02	35,08	45,64	53,56	59,93	76,23

Tabla 4. Porcentaje de gas generado en la cinética de espumado para los tres tipos de ADC.

Con el fin de conocer el grado de dispersión de partículas de agente espumante en los materiales precursores, se ha utilizado la *microscopía electrónica de barrido*. Se ha empleado un detector de *electrones retrodispersados*, que ha permitido observar las partículas de ADC dispersas en el polietileno. Posteriormente con el software de análisis de imagen *Image J* se ha realizado un conteo del *número de partículas por unidad de superficie* e indirectamente el *número de partículas por unidad de volumen*. Paralelamente, conociendo el volumen promedio de las partículas de azodicarbonamida pura y por medio de la siguiente ecuación, se determina el *número de nucleantes por unidad de volumen* del que se debería disponer de forma teórica (Ecuación 11):

$$\frac{\text{nucleantes}}{\text{cm}^3} = \frac{\omega_p}{\rho_p} \cdot \frac{\rho_c}{V_p} \quad \text{Ecuación(11)}$$

Donde ω_p es el contenido en peso del agente espumante en la mezcla de LDPE +ADC aproximadamente 1%), ρ_p es la densidad de la azodicarbonamida que tiene un valor de $1,65 \text{ g/cm}^3$, ρ_c es la densidad del precursor sólido (para cada tamaño de ADC es distinto) y V_p es el volumen promedio de las partículas de ADC pura.

Si se hace el cociente entre la el *número de nucleantes por unidad de volumen* calculado de forma teórica y el número de partículas por unidad de volumen medido en los precursores, el resultado dará cuenta de si se tiene un menor número de puntos nucleantes, lo que puede significar que se esté produciendo una aglomeración de partículas de ADC, o por el contrario mostrar indicios de que las partículas de azodicarbonamida puedan estar sufriendo una rotura debida al procesado en la extrusora de doble husillo. A esta relación se la ha

denominado como **ratio de aglomeración, (N/N_p)**. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos:

	(N_p) Nucl./cm ³ medido	(N) Nucl./cm ³ teórico	N/N_p
ADC 5	$9 \cdot 10^6$	$2,14 \cdot 10^7$	2,37
ADC 15	$3,82 \cdot 10^6$	$2,59 \cdot 10^6$	0,68
ADC 25	$2,25 \cdot 10^6$	$2,06 \cdot 10^6$	0,91

Tabla 5. Ratio de aglomeración para los tres tipos de ADC.

Los resultados parecen mostrar que las partículas del espumante de menor tamaño se aglomeran ($\frac{N_p}{N_{nucleantes}} > 1$) mientras que las de los otros dos tipos de espumantes se parten ($\frac{N_p}{N_{nucleantes}} < 1$) probablemente por el esfuerzo de cizalla generado durante el proceso de mezclado. Las partículas de menor tamaño tienen un área superficial significativamente más grande y tienden a aglomerarse. Asumiendo que las partículas de azodicarbonamida son cubos (teóricamente así se consideran) y tomando los valores calculados en la tabla (tabla 2), los nuevos tamaños que tendrían después del procesado se recogen en la siguiente tabla:

Tamaños ADC pura (μm)	Tamaños ADC procesada (μm)
7,110	9,140
14,694	11,341
21,703	14,493

Tabla 6. Tamaños de partícula de la ADC pura y procesada.

Se observa por tanto que al fabricar el material y hacerlo pasar dos veces por la extrusora, las partículas adquieren finalmente un tamaño muy similar entre sí.

6.2.2 Espumado libre: Análisis de la evolución temporal de la cinética del proceso

Una vez caracterizadas las materias primas, se analizan las espumas producidas por calentamiento en el horno a una temperatura de 200°C y a presión atmosférica.

En la siguiente imagen se pueden ver los diferentes materiales celulares producidos por este método utilizando los tiempos seleccionados y los tres tipos de agentes espumantes.

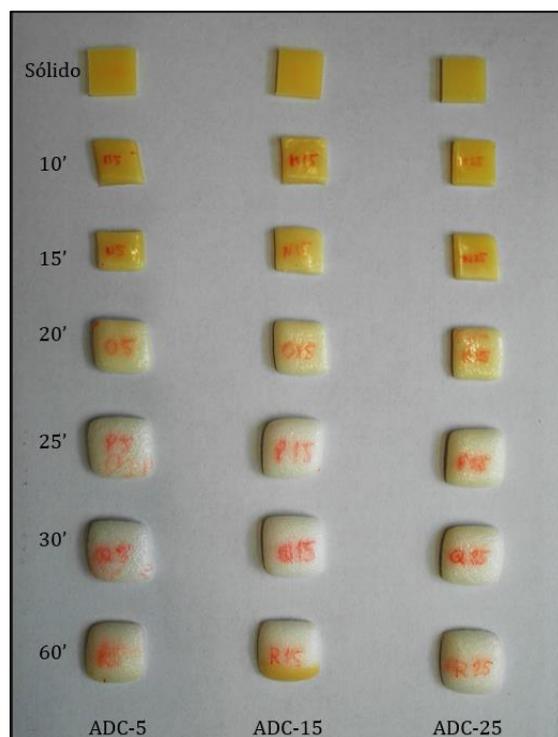


Figura 32. Cinética de espumado de las muestras de LDPE+ADC.

Se puede observar en la imagen que para tiempos muy cortos (10-15 minutos), el material es muy parecido al sólido precursor. Sin embargo a medida que el tiempo aumenta se observa cómo el material expande siendo las muestras de mayor tamaño las de mayor tiempo de residencia en el horno y entre estas, las generadas con ADC de mayor tamaño de partícula.

6.2.3 Densidad o grado de expansión

Medir la *densidad* de las espumas es parte esencial en el estudio de la cinética ya que permite determinar lo que ha expandido un material con respecto al sólido precursor. Al presentar las muestras de las que se dispone formas irregulares, la densidad se ha determinado mediante el método de *Arquímedes*, como ya se describió en el apartado 5.2.3. Las siguientes graficas son una representación de la densidad de cada una de las espumas respecto del tiempo y respecto del porcentaje de gas generado por la descomposición de la azodicarbonamida.

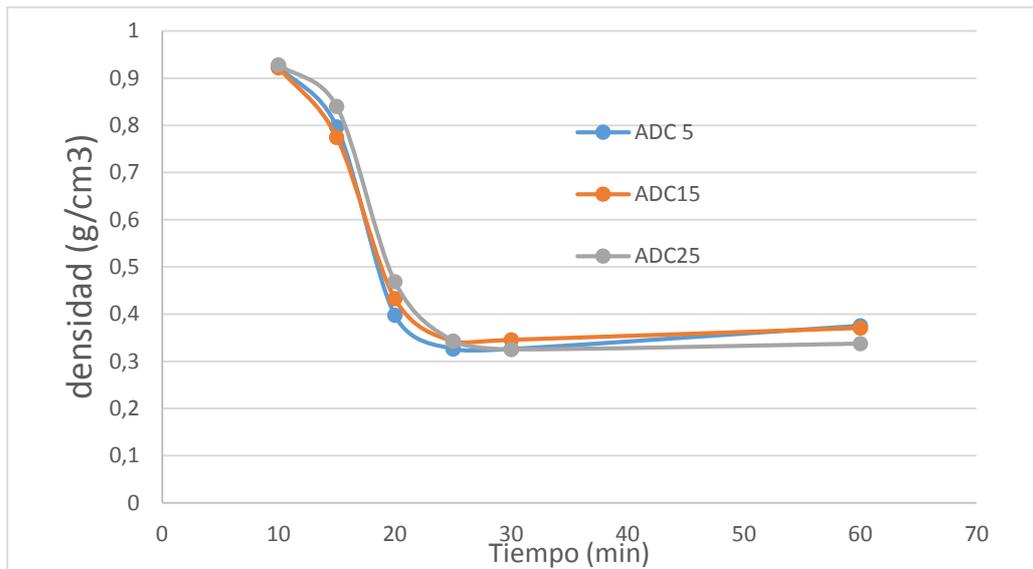


Figura 33. Representación de la densidad de las espumas frente al tiempo.

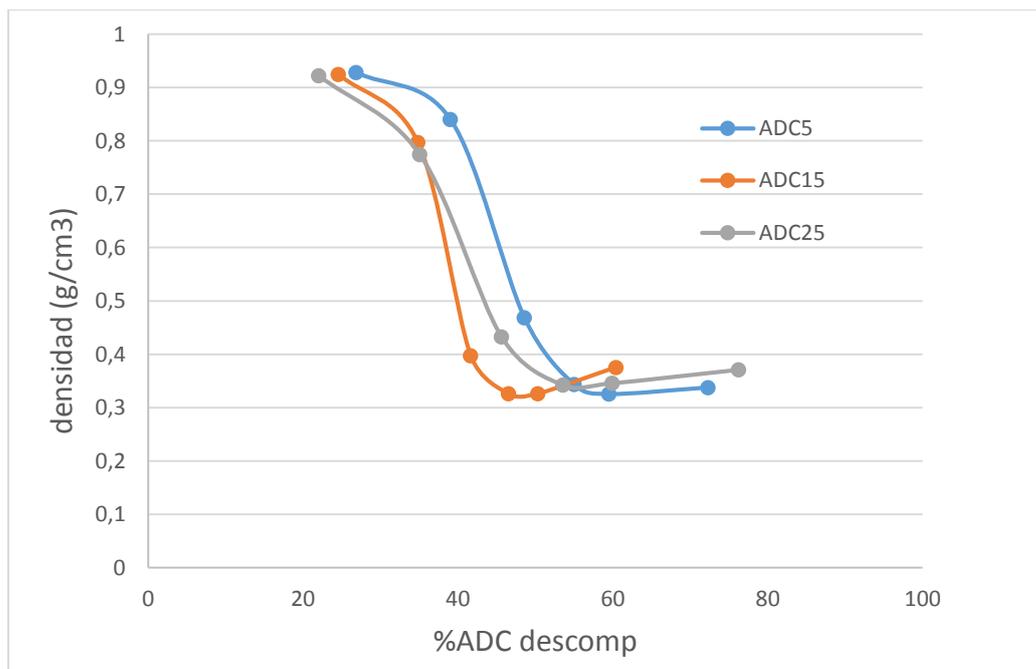


Figura 34. Representación de la densidad de las espumas frente al porcentaje de ADC descompuesta

En las gráficas se observa que la densidad es mayor en el caso ADC 15, seguido de la muestra fabricada con ADC 5 y por último la que tiene el espumante ADC 25. Esto concuera precisamente con los resultados del análisis termogravimétrico del precursor, donde se ve

que en el caso del polietileno con ADC 15 se emite una menor cantidad de gas, de forma que la muestra no alcanza densidades tan bajas como en los otros dos casos.

Otro aspecto a resaltar en estas gráficas es que cuando han transcurrido 25 minutos, la espuma alcanza su densidad mínima. A partir de ese momento la densidad se estabiliza, creciendo levemente en el minuto 60 probablemente como consecuencia del colapso de la espuma. Este valor constante se debe a que el gas generado por la descomposición de la ADC no puede ser retenido por la matriz polimérica (ya que la cantidad de gas atrapado depende de la viscosidad) y se difunde fuera del material.

En lugar de utilizar las densidades se podría haber empleado el *grado de expansión* que se define como $ER = \frac{\rho_{sólido}}{\rho_{espuma}}$.

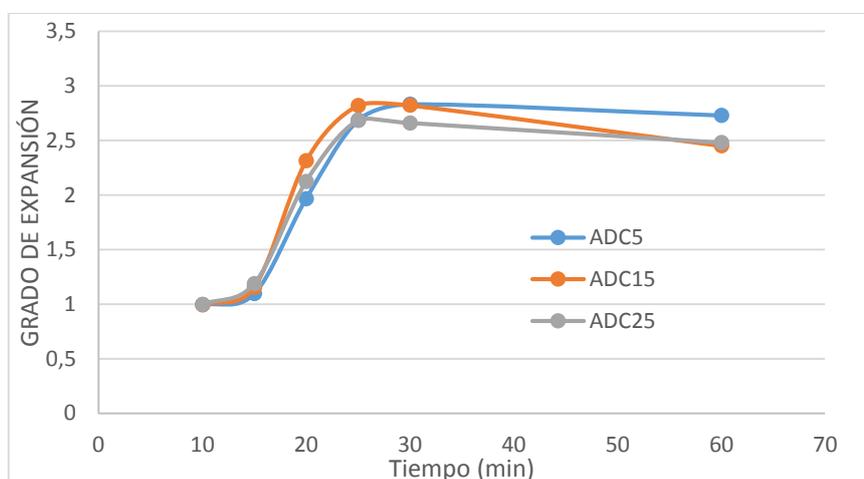


Figura 35. Representación del grado de expansión de las espumas frente al tiempo

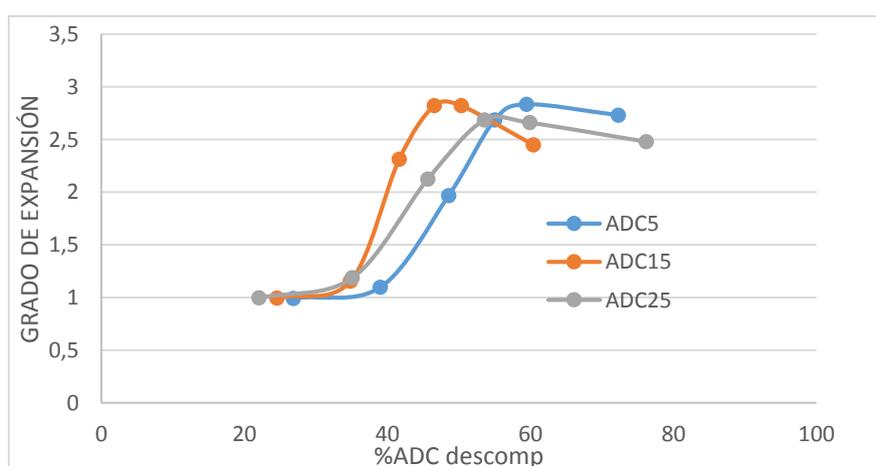


Figura 36. Representación del grado de expansión frente al porcentaje de ADC descompuesta

6.2.4 Estructura celular

Mediante microscopía SEM se ha realizado el análisis de la estructura celular de los materiales espumados. Este análisis permite visualizar la apariencia de la estructura celular para cada tiempo y cada tipo de espumante y además obtener los parámetros que permitan cuantificar los procesos involucrados en el espumado.

A continuación la imagen muestra una comparativa de la evolución de la estructura celular a distintos tiempos en las muestras espumadas:

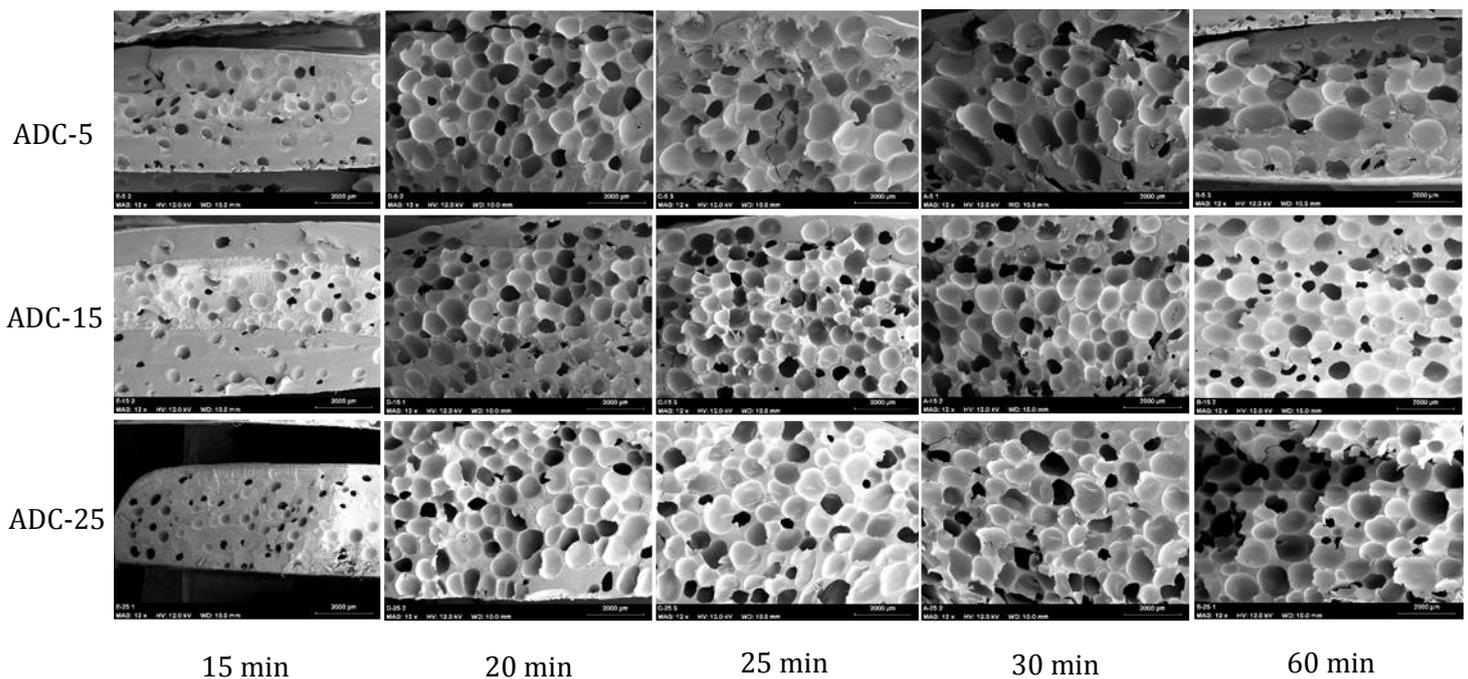


Figura 37. Análisis de la cinética de espumado de las muestras mediante SEM

Cualitativamente se aprecia que el número de celdillas crece en número y tamaño hasta el minuto 25. A partir de ahí, tanto en el minuto 30 como en el 60, las celdas crecen en tamaño pero disminuyen en número. Este y otros efectos se tratarán de cuantificar realizando un análisis de los parámetros que definen la estructura celular. Mediante el software de análisis de celdillas se obtendrán parámetros como ϕ , N_v , R y SD/ϕ . Los cuales serán representados respecto del tiempo y respecto al porcentaje de gas generado por la descomposición de la ADC.

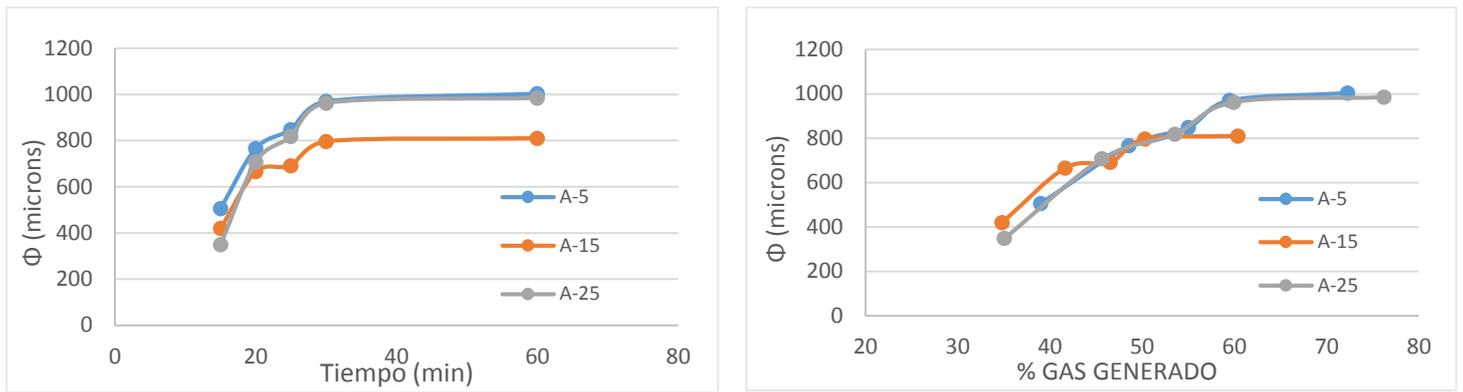


Figura 38. Representación del tamaño de celdilla promedio frente al tiempo y frente al porcentaje de gas generado en la descomposición de la ADC

El tamaño de celda aumenta con el tiempo de forma casi lineal hasta el minuto 25, que es donde se observaba que la densidad de la espuma alcanzaba un valor estable. Lo interesante es que sigue creciendo hasta el minuto 30, pudiendo ser resultado de un mecanismo físico relacionado con el proceso de espumado. Esto se comprobará en siguientes apartados. A partir de ese momento se observa que sigue generándose gas pero el tamaño de celda aumenta lo que es probablemente debido a la aparición de fenómenos de coalescencia.

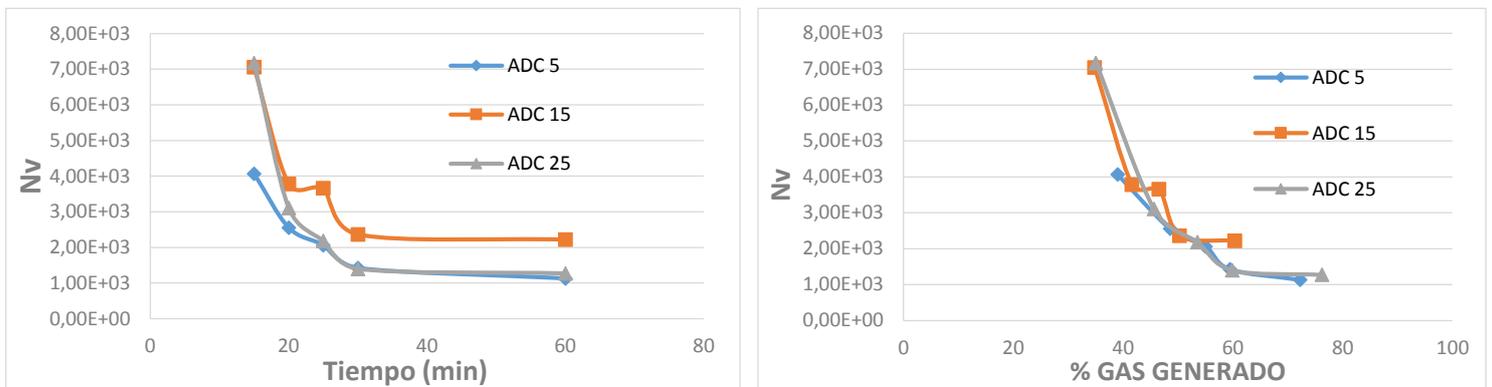


Figura 39. Representación de la densidad celular frente al tiempo y frente al porcentaje de gas generado en la descomposición de la ADC

La *densidad celular* está directamente relacionada con el tamaño de celdilla por la expresión que se mencionó en el apartado 3.1 (Ecuación 4). De esta forma las conclusiones extraídas de estas gráficas también van a estar relacionadas. Se observa que el número de celdillas va decreciendo con el tiempo a medida que el gas del agente espumante exotérmico es generado. Esto se debe al crecimiento de las celdas, habiendo un número menor de celdas por unidad de volumen.

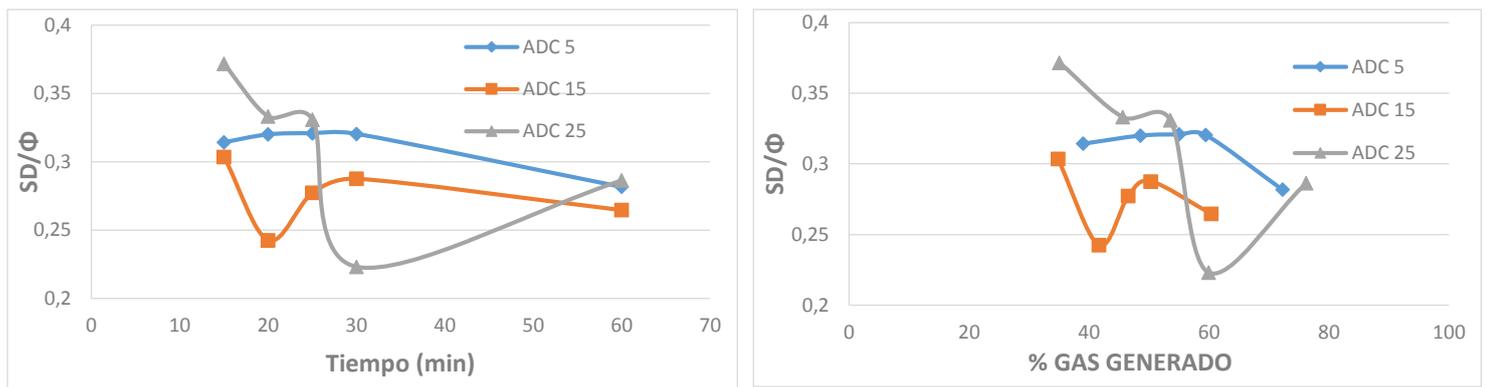


Figura 40. Representación de la distribución de tamaños celulares frente al tiempo y frente al porcentaje de gas generado en la descomposición de la ADC

El parámetro SD/ϕ da cuenta del grado de homogeneidad de la estructura celular ya que es una medida de la anchura de la distribución de tamaños celulares

En estas gráficas se ve la *dispersión* de tamaños de celdilla. Se aprecia que tanto para el espumante ADC-5 como para los espumantes ADC 15 y ADC 25 los valores de SD/ϕ varían a medida que avanza la reacción de descomposición de la ADC, siendo este valor prácticamente constante para el espumante de menor tamaño de partícula (ADC 5).

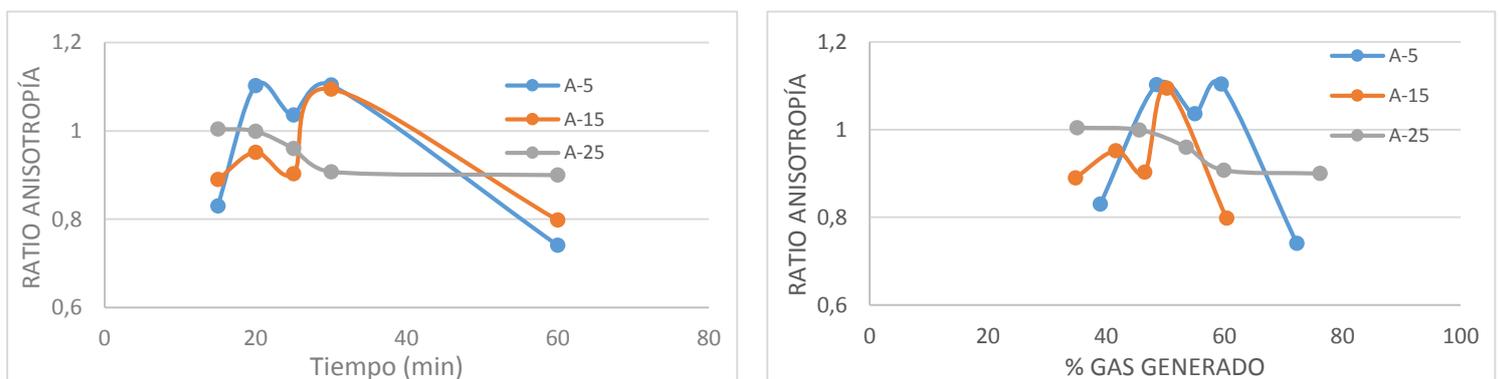


Figura 41. Representación del ratio de anisotropía frente al tiempo y frente al porcentaje de gas generado en la descomposición de la ADC

El *ratio de anisotropía* aquí representado (R) muestra si las celdas presentan orientaciones preferenciales o si son isótropas. Como se mostró en el apartado 3.1, si este *ratio* es 1, será una celda isótropa como es el caso de ADC 25 para el cual las celdas permanecen prácticamente isótropas hasta el final de la cinética. Sin embargo este no es el caso de ADC 5 y ADC 15. La primera comienza con $R < 1$ pero la tendencia cambia desde el minuto 15 hasta el 30, donde $R > 1$, volviendo en el minuto 60 a $R < 1$ teniendo las celdas una anisotropía perpendicular al crecimiento. La ADC 15 comienza siendo sus celdas perpendiculares al crecimiento hasta el minuto 30 donde pasan a ser paralelas al crecimiento. En el minuto 60 finaliza el espumado con las celdillas en forma nuevamente perpendicular al crecimiento.

6.2.5 Análisis cuantitativo de los mecanismos físicos

En el presente apartado se intenta realizar un análisis cuantitativo de los mecanismos físicos involucrados en el proceso de espumado así como de la influencia del tamaño de partícula del agente espumante químico en los mismos.

Un parámetro de interés es el *ratio de conversión*; es decir, el número de partículas de agente espumante necesarias para formar una celdilla. En el caso de un agente espumante químico la situación ideal sería que cada partícula de agente espumante generara una celdilla. La forma de calcularlo es hacer el cociente entre el *número de centros de nucleación para el sólido precursor*, (es decir el número de nucleantes por unidad de volumen) medido a partir de las imágenes SEM (N_p) y el *número de centros de nucleación* (N_0) para cada tiempo de la cinética. Se obtiene la proporción entre los puntos de nucleación en el sólido precursor y los puntos de nucleación calculados a partir del número de celdillas en cada espuma a los tiempos elegidos. En la siguiente tabla se recogen los resultados obtenidos de esta relación.

RATIO DE CONVERSIÓN PARTÍCULAS ADC-CELDILLAS				
ADC-5	Valor medio	$2,06 \cdot 10^3$	15min	$1,64 \cdot 10^3$
			20min	$1,41 \cdot 10^3$
			25min	$1,59 \cdot 10^3$
			30min	$2,36 \cdot 10^3$
			60min	$3,32 \cdot 10^3$
ADC-15	Valor medio	$5,08 \cdot 10^2$	15min	$4,19 \cdot 10^2$
			20min	$4,22 \cdot 10^2$
			25min	$3,95 \cdot 10^2$
			30min	$6,27 \cdot 10^2$
			60min	$6,78 \cdot 10^2$
ADC-25	Valor medio	$4,38 \cdot 10^2$	15min	$2,65 \cdot 10^2$
			20min	$3,13 \cdot 10^2$
			25min	$3,86 \cdot 10^2$
			30min	$5,84 \cdot 10^2$
			60min	$6,44 \cdot 10^2$

Tabla 7. Ratio de conversión en el espumado libre.

De esta relación se extrae la *eficiencia del proceso de nucleación*, que en el caso del espumado libre es sustancialmente baja, ya que para el caso de la ADC-5 se necesitan en torno a 2000 partículas para formar una celdilla, en el de la ADC-15 son necesarias 500 partículas y en el ADC-25, 400. A medida que se avanza en la cinética, el ratio de conversión aumenta con el tiempo ya que se está produciendo coalescencia. La diferencia en el número de partículas necesarias puede deberse a que en el caso de la azodicarbonamida con tamaño de partícula más pequeño, las partículas se aglomeran. En cambio, en el caso de los otros dos tamaños de partícula restantes, las partículas se rompen generando más posibles puntos de nucleación. La siguiente figura trata de mostrar la eficiencia del proceso de nucleación:

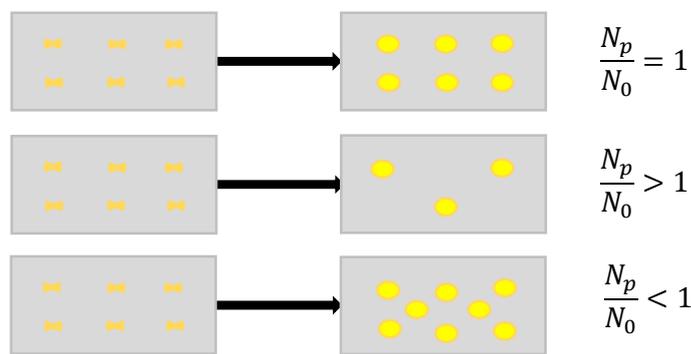
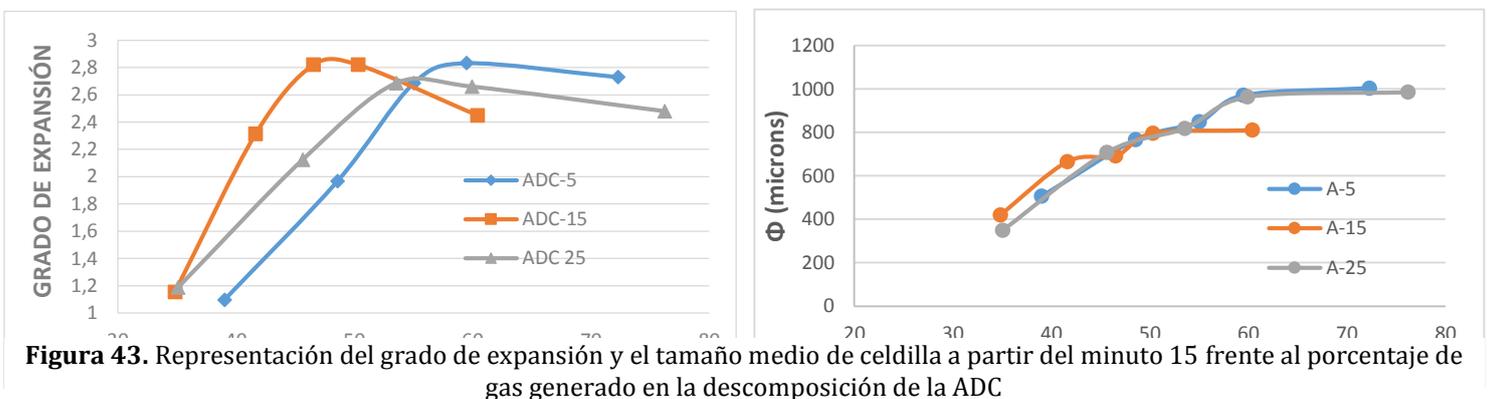


Figura 42. Representación del ratio de conversión

El caso del espumado libre es $\frac{N_p}{N_0} \gg 1$ por el gran número de partículas necesarias para formar una celda.

A continuación se toman del apartado anterior las gráficas del *grado de expansión* y del tamaño de celda con respecto del porcentaje de gas generado por la descomposición de los espumantes a partir del minuto 15 de la cinética, ya que a tiempos más bajos el material apenas ha espumado y tiene las mismas características que el sólido precursor.



En el análisis previo se observa que la densidad de las espumas se estabiliza en el minuto 25, adquiriendo una cierta estabilidad hasta el final del proceso de espumado. Observando la gráfica del crecimiento del tamaño celular se aprecia que entre el minuto 25 y 30, las celdillas siguen creciendo. La relación de estos dos resultados, que las celdillas sigan creciendo pero la densidad no varíe puede significar la existencia de un mecanismo físico en el proceso de espumado llamado *coalescencia*. En este mecanismo las paredes celulares que separan las celdillas se rompen provocando la unión de las mismas (apartado 3.3). Se puede cuantificar para cada tipo de material cuántas veces aumenta el volumen de las celdas durante dicho proceso de coalescencia, calculando el ratio entre el volumen de la celda previo al comienzo del proceso y el que tienen las celdas cuando se produce la coalescencia (t_c). En este caso la coalescencia se produce a partir del minuto 25, por lo que se comparará el volumen de celdillas a partir de este momento con el volumen de celdilla antes de que comience la coalescencia (minuto 20).

t (min)	ϕ ADC – 5	V_t/V_{t_c}
20	766,1	-
25	848,3	1,4
30	970,6	2,0
60	1003,9	2,3

t (min)	ϕ ADC – 15	V_t/V_{t_c}
20	665,8	-
25	691,3	1,1
30	796,4	1,7
60	810,1	1,8

t (min)	ϕ ADC – 25	V_t/V_{t_c}
20	708,2	-
25	818,3	1,5
30	963,0	2,5
60	985,0	2,7

Tabla 8. Ratio de coalescencia en el espumado libre.

A la relación $V_{t>t_c}/V_{t_c}$ se la ha llamado *ratio de coalescencia*, pues da cuenta del número de celdillas que se unen para formar una celda más grande. Los valores obtenidos para cada tipo de espumante se muestran tanto en la tabla como en las gráficas siguientes (fig..) donde

se observa que el ratio de coalescencia es menor para las muestras fabricadas con el espumante que genera menos gas (ADC-15) y que los mayores valores se obtienen para el espumante de mayor tamaño de partícula.

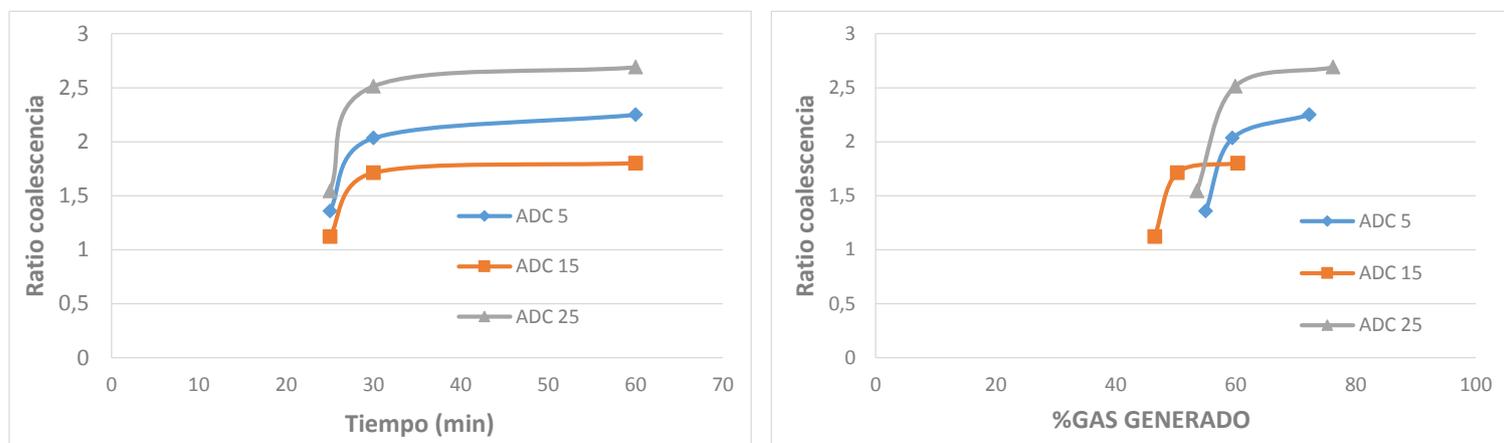


Figura 44. Representación del ratio de coalescencia a partir del minuto 25 frente al tiempo y frente porcentaje de gas generado en la descomposición de la ADC

Se observa además que la totalidad del proceso de coalescencia se produce en el intervalo entre el minuto 25 y el minuto 30, ya que el aumento es más brusco en ese intervalo. A partir de ese momento, aumenta pero en una proporción mucho menor.

6.3 Materiales celulares producidos mediante espumado por extrusión

De forma análoga al apartado anterior, a continuación se analizan los resultados obtenidos mediante técnicas de caracterización para el proceso de espumado por extrusión.

Se ha utilizado un programa de temperaturas parabólico como se detallaba en el apartado 4.2.2 para buscar la correcta descomposición del agente espumante y un mayor salto de presión en la boquilla de la extrusora ya que al encontrarse el polímero fundido a menor temperatura, aumenta la viscosidad y con ello la presión.

Esta diferencia en la presión favorece la nucleación y consecuentemente el proceso de espumado. En la siguiente imagen se aprecia el instante en el que comienza el espumado del material al sufrir un cambio brusco de la solubilidad del gas disuelto en el polímero debido al salto de presión.



Figura 45. Espumado por extrusión

En la gráfica siguiente se muestra cómo aumenta la presión con el tamaño de partícula de azodicarbonamida de forma prácticamente lineal:

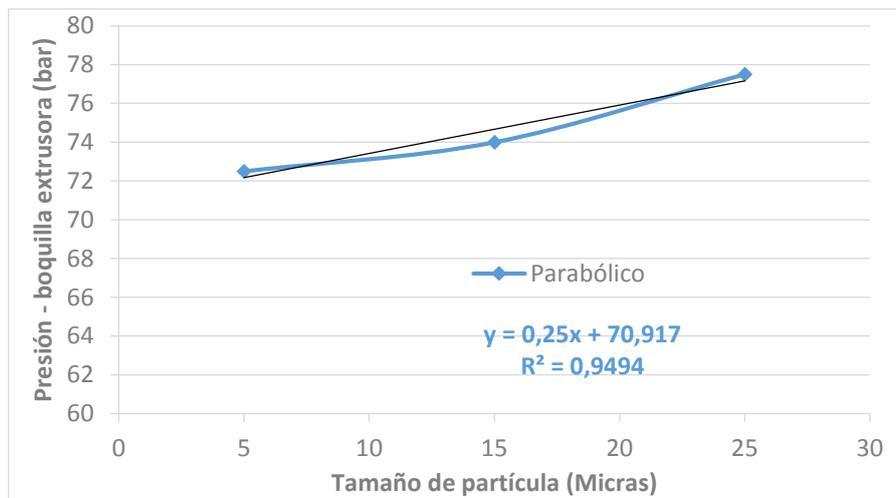


Figura 46. Representación de la presión frente al tamaño de partícula de ADC en el espumado por extrusión

La presión en la boquilla de la extrusora se obtiene a partir de la intensidad de corriente aplicada a los husillos, que da cuenta del esfuerzo que tienen que ejercer éstos sobre el material para hacerlo avanzar, siendo este esfuerzo mayor cuanto más viscoso es dicho material. Debido a estar en una zona con una temperatura determinada, la viscosidad va a depender de la cantidad de gas, generado por la descomposición de la ADC, disuelto en el polímero. En la siguiente tabla se muestra el porcentaje de gas emitido por el agente

espumante en el polietileno a la temperatura más alta alcanzada en el perfil parabólico de temperaturas (220°C) obtenido gracias al TGA dinámico:

	Masa ADC descompuesta (%)
ADC-5	3,36
ADC-15	3,29
ADC-25	2,84

Tabla 9. Porcentaje de ADC descompuesta a 220°C en el TGA dinámico.

Los resultados corroboran lo representado en la gráfica ya que la ADC-5 al generar más gas, conlleva a una menor densidad del material y por tanto una presión menor. La ADC-15 genera algo menos de gas, con lo que la viscosidad del material es algo mayor y con ello la presión y por último la ADC-25 genera aún menos gas, traduciéndose en presentar la mayor presión en la boquilla de la extrusora de los tres casos representados.

6.3.1 Densidad

Lo que ha espumado el material se determina midiendo la densidad de las espumas y que, al igual que en el apartado 6.2.3, se realiza mediante el método de Arquímedes. Para cada una de las espumas se representa a continuación la densidad con respecto del tamaño de partícula del agente espumante.

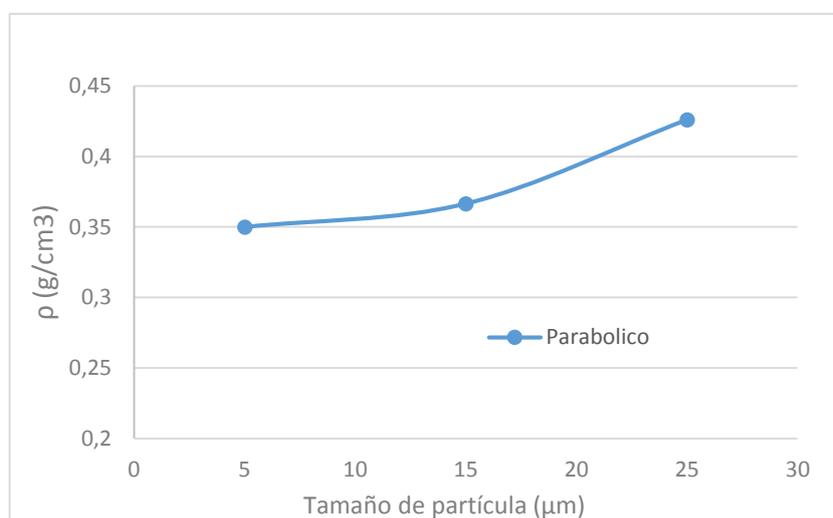


Figura 47. Densidad de las espumas respecto del tamaño de partícula de ADC en el espumado por extrusión

En el caso de la mezcla de polímero con la azodicarbonamida de menor tamaño, la densidad presenta el menor valor (**350Kg/m³**), seguido de la ADC-15 con una densidad algo más elevada mientras que en el caso de la mezcla LDPE+ADC 25 la densidad es mayor

($425\text{Kg}/\text{m}^3$). Al igual que la presión en la boquilla, la densidad del material obtenido está relacionada con la cantidad de gas generado por el agente espumante a lo largo del proceso de espumado por extrusión, siendo el porcentaje de gas generado mayor en ADC-5 (3,36%) y el menor en ADC-25 (2,84%).

6.3.2 Estructura celular

El análisis de la estructura celular de los materiales espumados producidos mediante el proceso de espumado por extrusión se ha realizado mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido (SEM). Las imágenes de las espumas obtenidas se muestran a continuación

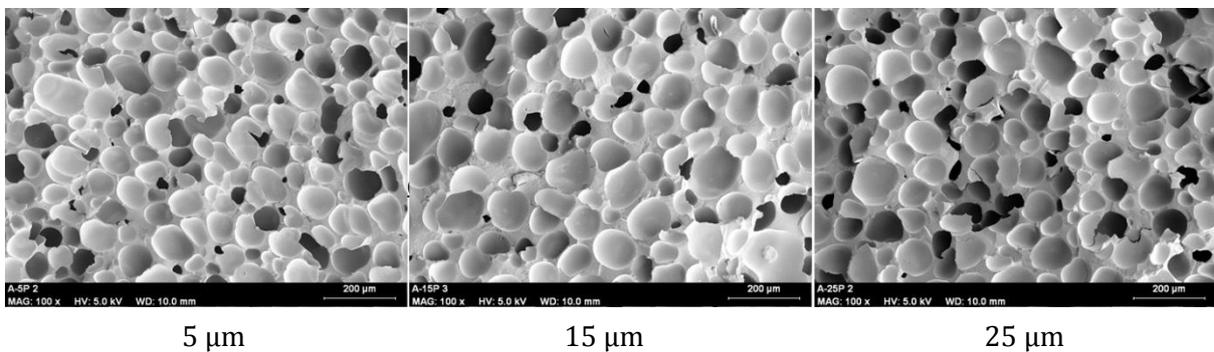


Figura 48. Estructura celular de las espumas producidas por espumado por extrusión mediante SEM

A priori se observa que tanto la distribución de celdillas por área, el tamaño y la morfología de las mismas es similar en los tres casos. Para analizar cuantitativamente este hecho se emplea el software de análisis de celdillas *Image J*, obteniendo los parámetros característicos de la estructura celular ϕ , N_v , R y SD/ϕ que se representan a continuación respecto del tamaño de partícula del agente espumante:

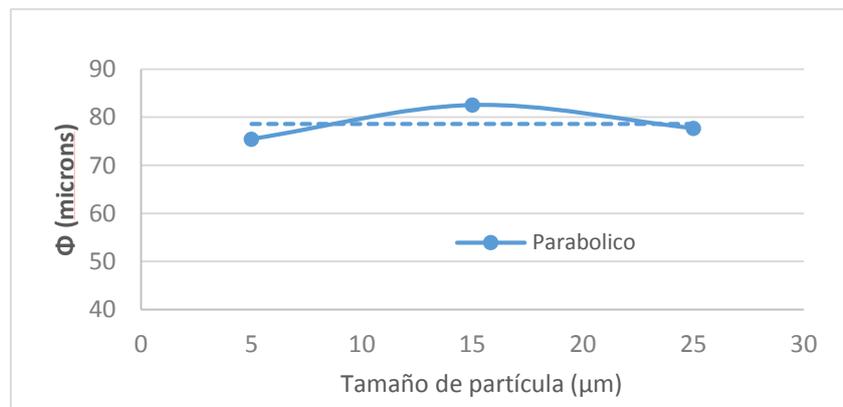


Figura 49. Tamaño de celdilla frente al tamaño de partícula de ADC en el espumado por extrusión

Lo ya observado en las imágenes se corrobora ahora en la gráfica, que muestra un tamaño de celdilla similar para los tres tipos de agente espumante. El valor promedio es de $78,6 \mu\text{m}$, mucho menor que en el espumado libre ya que en el espumado con extrusión se trabaja con presiones notablemente mayores (70 bares del espumado por extrusión frente a 1 bar en el espumado libre).

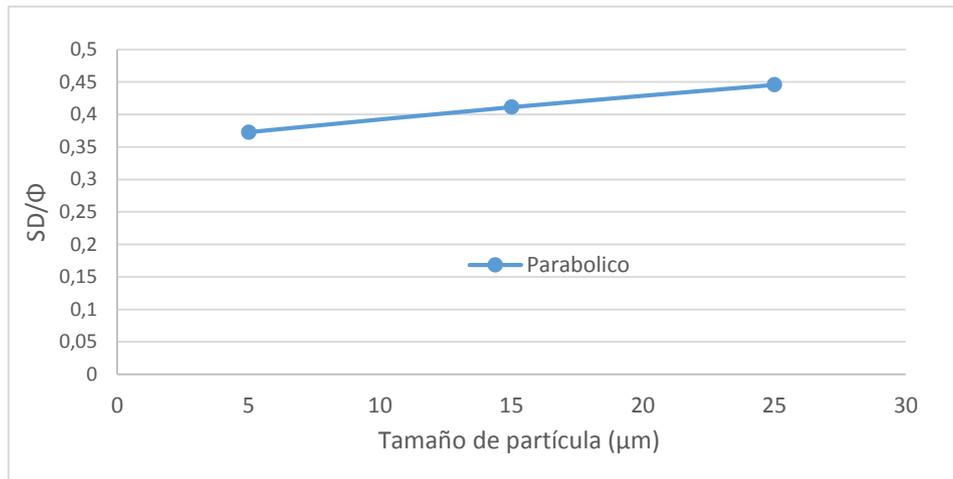


Figura 50. Distribución de tamaños celulares frente al tamaño de partícula de ADC en el espumado por extrusión

El parámetro SD/ϕ que da cuenta del grado de la anchura de la distribución de tamaños celulares muestra que la estructura celular es homogénea para los tres tamaños de ADC, mostrando que también concuerda con las imágenes.

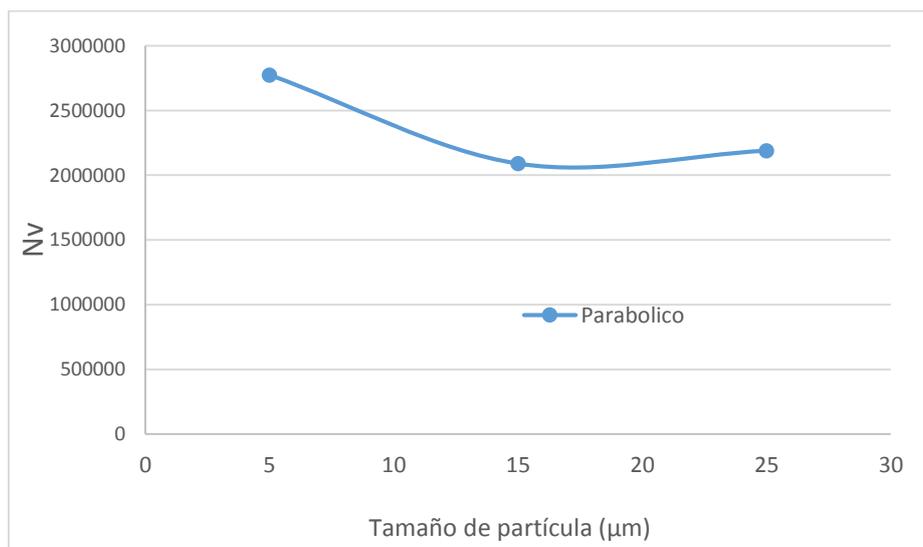


Figura 51. Densidad celular frente de las espumas frente al tamaño de partícula de ADC en el espumado por extrusión

En el apartado 6.2.4 se obtenía que la *densidad celular*, al estar directamente relacionada con el tamaño de celdilla disminuía al aumentar el tamaño de celdilla. Lo mismo ocurre en este caso donde, a pesar de que los tamaños celulares son muy similares, al calcular el número de celdillas por unidad de volumen esta diferencia se magnifica dando lugar a una dispersión mayor de estos valores.

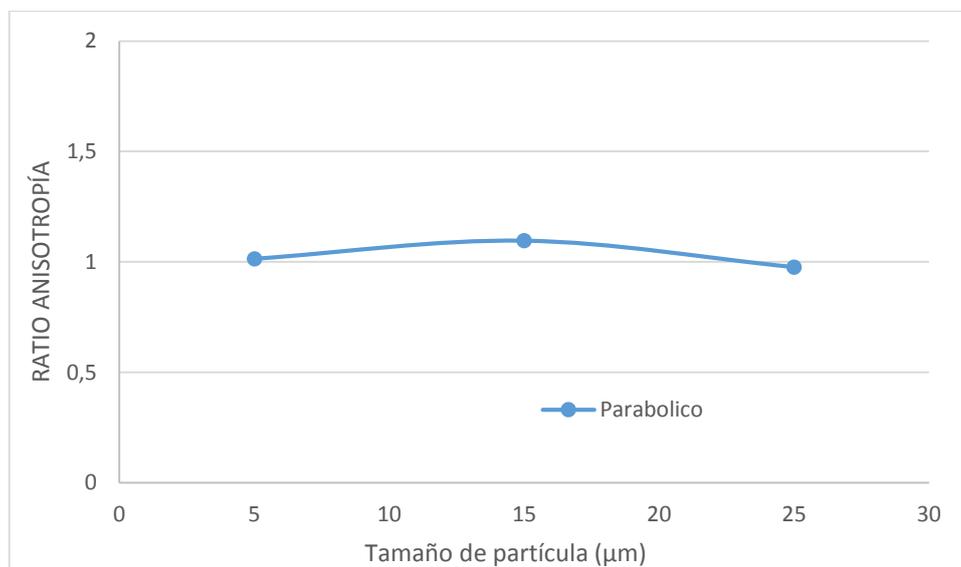


Figura 52. Ratio de anisotropía frente al tamaño de partícula de ADC en el espumado por extrusión

El valor constante cercano a 1 del *Ratio de anisotropía* muestra que las celdas formadas mediante este proceso de espumado presentan un elevado grado de isotropía con independencia del tamaño de partícula del agente espumante químico elegido.

6.3.3 Análisis cuantitativo de los mecanismos físicos

Al igual que en el apartado 6.2.5, se analizan cuantitativamente los mecanismos físicos involucrados en el proceso de espumado, dando cuenta de la influencia del tamaño de partícula de azodicarbonamida.

La determinación del *ratio de conversión* se calcula a partir del cociente entre el número de centros de nucleación para el sólido precursor obtenido teóricamente por medio de la *Ecuación(11)* y el número de centros de nucleación dado por el análisis de imagen de las celdillas de la espuma polimérica producida por la técnica de espumado por extrusión. De

esta forma se puede conocer de forma aproximada el número de partículas de agente espumante necesarias para formar una celdilla, dando cuenta de la eficacia del proceso de nucleación y espumado. En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos para los filamentos producidos mediante espumado por extrusión.

	N_0 (LDPE + ADC)	Nucleantes/cm ³ (N)	N/N_0
ADC-5	$7,31 \cdot 10^6$	$2,14 \cdot 10^7$	2,92
ADC-15	$5,24 \cdot 10^6$	$2,59 \cdot 10^6$	0,49
ADC-25	$4,73 \cdot 10^6$	$2,06 \cdot 10^6$	0,44

Tabla 10. Ratio de conversión en el espumado por extrusión.

En este caso la *eficiencia del proceso de nucleación* es mucho mayor que en el espumado libre ya que para el material con ADC-5 solamente son necesarias 3 partículas para formar una celdilla. Lo relevante de estos resultados es que tanto para el caso ADC-15 como para la ADC-25, la eficiencia de nucleación es superior al 100%, lo que puede ser un indicativo de que las partículas de azodicarbonamida se rompen al procesarse el material en la extrusora, hecho que ya se dedujo en el apartado 6.2.1 cuando se analizaban las partículas dispersas en las planchas de material precursor.

7. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Las conclusiones extraídas de la realización de este trabajo de fin de grado se resumen en este apartado.

El primer y segundo objetivos planteados están íntimamente relacionados y pasan por analizar los mecanismos involucrados en la *eficiencia de la nucleación* para los dos procesos de espumado y el *ratio de coalescencia* para el espumado libre.

En cuanto a la eficiencia del proceso nucleación se ha comprobado que para el espumado libre, al necesitar en torno a 2000 partículas para formar una celda en el caso de la ADC-5, 500 para la ADC-15 y 400 para la ADC-25, la eficiencia es muy pobre, al contrario que en el espumado por extrusión cuya eficiencia de nucleación es prácticamente del 100%. Esta diferencia se debe a las condiciones en las que se realizan los dos procesos de espumado y a la dispersión de partículas de agente espumante en el material precursor. En el espumado libre, la mezcla de LDPE y ADC se produce y homogeniza al hacer pasar las materias primas dos veces por una extrusora de doble husillo. Seguidamente se introduce en forma de planchas precursoras en un horno de convección a 200°C durante los tiempos elegidos en los que se realiza la cinética de espumado. Al realizarse el calentamiento a presión atmosférica y con un programa isoterma, el gas generado por las partículas de azodicarbonamida es menor y no queda atrapado en la matriz polimérica de forma tan eficiente como en el espumado por extrusión. Concretamente, mediante un análisis termogravimétrico se ha comprobado que el porcentaje de gas generado por la azodicarbonamida en el polietileno de baja densidad para el caso de la ADC-5 es de un 72,28%, el de la ADC-15 es de un 60,4% y para la ADC-25, de un 76,23%, siendo menor en el segundo caso debido a un menor contenido en masa de azodicarbonamida en el polímero causado por una mala dispersión de las partículas de agente espumante en la extrusora. En el espumado por extrusión, la mezcla se realiza *in situ* en la extrusora, donde el programa de calentamiento es dinámico, es decir, la temperatura varía de una zona a otra y al producirse la generación del gas en el interior de la misma, el espumado ocurre bajo una presión de en torno a 70 bar. Se permite así que el gas se distribuya mejor por la matriz polimérica, disolviéndose en la misma y que al salir por la boquilla de la extrusora y sufrir un salto de presión expanda en forma de celdillas a partir de los puntos de nucleación formados por los residuos sólidos resultantes de la descomposición del agente espumante.

El ratio de coalescencia se determina gracias al análisis estructural de las celdillas formadas en el proceso de espumado libre. Para ello, gracias a las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, se mide el tamaño promedio de las celdas en los tiempos a los que se ha realizado la cinética de espumado, comprobando que el tamaño de las mismas crece hasta el minuto 30. Mediante el método de Arquímedes se calcula la densidad

de las espumas. De esta forma se ha podido observar que al representar la densidad frente al porcentaje de gas generado por la ADC, la densidad se mantiene constante a partir del minuto 25, a pesar de que se sigue generando dicho gas. El proceso físico que tiene lugar aquí es la coalescencia, es decir, la unión de las celdas ocasionada por la rotura de la membrana que las separa. Al generar menos cantidad de gas, en la ADC-15 existe una menor coalescencia, siendo similar tanto para la ADC-5 con un ratio de 2,3 en el minuto 60 y para la ADC-25 con un ratio de 2,7 en el mismo minuto.

El último de los objetivos planteados perseguía relacionar los efectos físicos producidos durante el espumado con la evolución de la morfología y dispersión de las partículas del agente espumante. Con este fin, mediante el software de análisis de imagen, se han medido las dimensiones de las partículas de ADC puras, de las partículas de ADC mezcladas en la extrusora con el LDPE y de las celdillas de las muestras fabricadas mediante el espumado por extrusión a partir de unas imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido. De este análisis se ha extraído mediante la relación entre el número de nucleantes por unidad de volumen teórico y el medido, que en la fabricación de las muestras precursoras para el espumado libre, las partículas de ADC-5 se aglomeran y las de ADC-15 y ADC-25 se rompen, alterando la morfología de la azodicarbonamida. Esto mismo se deduce en el caso de los productos del espumado por extrusión, donde el número de nucleantes por unidad de volumen teórico se relaciona con el número de celdillas por unidad de volumen para el material sólido. La principal consecuencia es que las diferencias de tamaño de partícula de agente espumante se reducen notablemente tras el procesado de los materiales en la extrusora, haciendo mínimas las diferencias ocasionadas por las dimensiones de las partículas de azodicarbonamida dejando solamente patentes aquellas debidas a las condiciones en los distintos procesos de espumado.

Una vez obtenidos los resultados y extraído las conclusiones, queda pensar en otros posibles procesos de espumado donde se aprecien los efectos causados por la utilización de distinto tamaño de partícula del agente espumante. Un posible camino sería realizar el espumado de la mezcla de polímero y agente espumante por inyección ya que no es tan agresivo con las partículas como lo es la extrusora. La utilización de azodicarbonamida aditivada químicamente para que posea una mayor resistencia a la rotura podría ser otra solución para tratar de determinar los efectos producidos por la diferencia en tamaño de las partículas de ADC.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. SAIZ ARROYO, Cristina. “Fabricación de materiales celulares mejorados basados en poliolefinas. Relación procesado-composición-estructura-propiedades”. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, (2012).
- [2]. D. Klemmner, V. Sendijarevic. Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology. 2nd Edition. Hanser Publishers, Munich, (2004).
- [3]. ASTM D3576-04. Standard Test Method for Cell Size of Rigid Cellular Plastics. Annual Book of ASTM Standards, Vol 8.02, (2011).
- [4]. J. Pinto, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja. 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).
- [5]. M.A. Rodríguez-Pérez, O. Alonso, A. Duijsens, J.A. de Saja. Thermal Expansion of Crosslinked Closed-Cell Polyethylene Foams. Journal of Applied Polymer Science 36: 2587-2596, (1998).
- [6]. W. Gong, J. Gao, M. Jiang, L. He, J. Yu, J. Zhu. Influence of Cell Structure Parameters on the Mechanical Properties of Microcellular Polypropylene Materials. Journal of Applied Polymer Science 122: 2907-2914, (2011).
- [7]. L.J. Gibson, M.F. Ashby. Cellular Solids: Structure and Properties. 2nd Edition, Cambridge University Press, United Kingdom, (1997).
- [8]. *Locos por los plásticos* [Blog de Wordpress, consulta: 24 de Junio de 2014]. Disponible en marina95v.wordpress.com
- [9]. T.A. Osswald, L.S. Turng, P.J. Gramann. Injection Moulding Handbook. Hanser Publishers, Munich, (2002).

[10]. Plastics Additives & Compounding. Chemical blowing agents: providing production, economic and physical improvement to a wide range of polymers. Mayo 2001.

9. LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

9.1 Figuras

Figura 1. Espuma de poliuretano de celda abierta (izquierda) y espuma de polietileno de baja densidad de celda cerrada, (derecha).	8
Figura 2. Ejemplos de un material celular isótropo, (izquierda, $R \cong 1$) y un material celular anisótropo, (derecha, $R \cong 2$).	10
Figura 3. Clasificación de las celdillas en función de su anisotropía. Isótropa a la izquierda, anisótropa paralela al crecimiento en el centro y anisótropa perpendicular al crecimiento a la derecha.	10
Figura 4. Esquema de la descomposición de la azodicarbonamida.....	12
Figura 5. Gas generado en la descomposición de la azodicarbonamida en un programa isoterma de temperaturas	13
Figura 6. Gas generado en la descomposición de la azodicarbonamida para distinto tamaño de partícula.....	13
Figura 7. Etapas del proceso de espumado en materiales poliméricos.....	14
Figura 8 . Representación del crecimiento de las celdas en un polímero fundido	16
Figura 9. Esquema del mecanismo de engrosamiento de dos celdillas.....	17
Figura 10. Horno eléctrico de convección.	18
Figura 11. Etapas del proceso de espumado por extrusión	19
Figura 12. Diseño de un equipo de extrusión.....	19
Figura 13. Programa de temperaturas de la extrusora en el mezclado y homogeneizado de las materias primas.	20
Figura 14. Extrusora de doble husillo	21
Figura 15. Esquema del molde de fabricación de planchas de material precursor.	21
Figura 16. Programa de tiempos, temperaturas y presiones en la prensa de platos fríos y platos calientes en la fabricación de planchas de material precursor.....	22
Figura 17. Prensa de platos fríos y platos calientes.....	22
Figura 18. Perfil parabólico de temperaturas en el espumado por extrusión.....	23
Figura 19. Esquema del perfil parabólico de temperaturas en las distintas zonas de la extrusora.	23
Figura 20. <i>Dispositivo para realizar ensayos de DSC Mettler Toledo DSC822e</i>	24
Figura 21. <i>Balanza Termogravimétrica Mettler Toledo TGA/SDTA851e</i>	25
Figura 22. <i>Balanza de precisión Mettler Toledo AT261 Delta Range</i>	26
Figura 23. AccuPyc II 1340 from Micrometrics	27
Figura 24. Imagen SEM de un material espumado.....	28
Figura 25. Calorimetría diferencial de barrido del LDPE.....	31
Figura 26. Imágenes SEM de los tres tipos de azodicarbonamida pura.	32
Figura 27. Representación de una partícula de ADC en forma de prisma.	33
Figura 28. Análisis TGA isoterma de los tres tipos de ADC pura.	34
Figura 29. Análisis TGA dinámico de los tres tipos de ADC pura.....	35
Figura 30. Análisis TGA isoterma de los materiales precursores LDPE+ADC.....	36
Figura 31. Comparativa de los TGA de la ADC pura y LDPE+ADC.	37
Figura 32. Cinética de espumado de las muestras de LDPE+ADC.	40
Figura 33. Representación de la densidad de las espumas frente al tiempo.	41
Figura 34. Representación de la densidad de las espumas frente al porcentaje de ADC descompuesta	41

Figura 35. Representación del grado de expansión de las espumas frente al tiempo	42
Figura 36. Representación del grado de expansión frente al porcentaje de ADC descompuesta	42
Figura 37. Análisis de la cinética de espumado de las muestras mediante SEM	43
Figura 38. Representación del tamaño de celdilla promedio frente al tiempo y frente al porcentaje de gas generado en la descomposición de la ADC.....	44
Figura 39. Representación de la densidad celular frente al tiempo y frente al porcentaje de gas generado en la descomposición de la ADC.....	44
Figura 40. Representación de la distribución de tamaños celulares frente al tiempo y frente al porcentaje de gas generado en la descomposición de la ADC.....	45
Figura 41. Representación del ratio de anisotropía frente al tiempo y frente al porcentaje de gas generado en la descomposición de la ADC.....	45
Figura 42. Representación del ratio de conversión	47
Figura 43. Representación del grado de expansión y el tamaño medio de celdilla a partir del minuto 15 frente al porcentaje de gas generado en la descomposición de la ADC	47
Figura 44. Representación del ratio de coalescencia a partir del minuto 25 frente al tiempo y frente porcentaje de gas generado en la descomposición de la ADC.....	49
Figura 45. Espumado por extrusión	50
Figura 46. Representación de la presión frente al tamaño de partícula de ADC en el espumado por extrusión	50
Figura 47. Densidad de las espumas respecto del tamaño de partícula de ADC en el espumado por extrusión	51
Figura 48. Estructura celular de las espumas producidas por espumado por extrusión mediante SEM	52
Figura 49. Tamaño de celdilla frente al tamaño de partícula de ADC en el espumado por extrusión	52
Figura 50. Distribución de tamaños celulares frente al tamaño de partícula de ADC en el espumado por extrusión	53
Figura 51. Densidad celular frente de las espumas frente al tamaño de partícula de ADC en el espumado por extrusión	53
Figura 52. Ratio de anisotropía frente al tamaño de partícula de ADC en el espumado por extrusión	54

9.2 Tablas

Tabla 1. Temperaturas de cristalización y fusión y cristalinidad del material.....	32
Tabla 2. Dimensiones de las partículas para los diferentes tipos de ADC.....	33
Tabla 3. Porcentajes de pérdida de masa de l ADC en el precursor de LDPE+ADC.....	37
Tabla 4. Porcentaje de gas generado en la cinética de espumado para los tres tipos de ADC.	38
Tabla 5. Ratio de aglomeración para los tres tipos de ADC.....	39
Tabla 6. Tamaños de partícula de la ADC pura y procesada.	39
Tabla 7. Ratio de conversión en el espumado libre.	46
Tabla 8. Ratio de coalescencia en el espumado libre.....	48
Tabla 9. Porcentaje de ADC descompuesta a 220°C en el TGA dinámico.....	51
Tabla 10. Ratio de conversión en el espumado por extrusión.....	55