



**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

Grupo de Materiales Celulares

**CELLMAT**



# **TRABAJO DE FIN DE GRADO**

**GRADO EN FÍSICA**

**Desarrollo de nuevos agentes espumantes  
endotérmicos para la fabricación de  
materiales celulares poliméricos**

**Autor: Santiago Muñoz Pascual**

**Tutor: Miguel Ángel Rodríguez Pérez**

**Co-Tutor: Cristina Saiz Arroyo**



## INDICE

|   |    |
|---|----|
| 1. RESUMEN/ABSTRACT .....   | 5  |
| 2. INTRODUCCIÓN. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS .....   | 7  |
| 3. ESTADO DEL ARTE .....  | 9  |
| 3.1 Materiales celulares .....  | 9  |
| 3.2 Agentes espumantes .....  | 10 |
| 3.3 Procesos de producción de materiales celulares .....                                      | 15 |
| 4. METODOLOGÍA DE TRABAJO .....   | 17 |
| 5. TÉCNICAS EXPERIMENTALES .....  | 22 |
| 5.1 Equipos de procesado .....  | 22 |
| 5.2 Técnicas de caracterización .....   | 24 |
| 6. MATERIALES .....   | 32 |
| 6.1 Bicarbonato sódico .....  | 32 |
| 6.2 Citrato monosódico .....  | 34 |
| 6.3 Ácido cítrico .....   | 36 |
| 6.4 Polietileno de baja densidad (LDPE o PEBD) .....  | 39 |
| 6.5 Aceite de ricino .....  | 41 |
| 6.6 Agentes espumantes químicos endotérmicos de referencia .....                              | 41 |
| 7. MEZCLA PARA LA OBTENCIÓN DE AGENTES ESPUMANTES .....                                       | 46 |
| 7.1 Mezclado físico y enumeración de las mezclas .....  | 46 |
| 7.2 Mezclas compuestas por ácido cítrico y bicarbonato sódico .....                           | 48 |
| 7.3 Mezclas compuestas por citrato de sodio y bicarbonato sódico .....                        | 53 |
| 8. APLICACIÓN DE LOS AGENTES ESPUMANTES .....   | 60 |
| 8.1 Fabricación de precursores sólidos y espumado de los mismos mediante espumado libre ..... | 60 |
| 8.2 Análisis de los materiales celulares obtenidos .....                                      | 66 |
| 9. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO .....  | 78 |
| 10. BIBLIOGRAFÍA .....  | 81 |



## **1. RESUMEN/ABSTRACT**

Este trabajo de fin de grado versa sobre la obtención de agentes espumantes químicos de tipo endotérmico a partir de sustancias puras. Para ello el trabajo se ha estructurado en diversas fases cada una con un objetivo bien diferenciado. La primera fase consiste en analizar agentes espumantes químicos de referencia. La información obtenida en dicho análisis junto con la extraída de la bibliografía ha permitido determinar cuáles son las sustancias puras que componen ese tipo de agentes espumantes. Se ha llegado a la conclusión de que están compuestos de bicarbonato sódico, citrato de sodio y ácido cítrico. En una segunda fase, el objetivo ha sido el análisis del comportamiento térmico de dichos componentes puros mediante técnicas de análisis térmico. Una vez conocida la evolución de cada compuesto por separado en una tercera fase se han elaborado una serie de mezclas ácido cítrico-bicarbonato y citrato-bicarbonato que han sido analizadas de la misma forma que las sustancias puras. El comportamiento de las mezclas muestra que la presencia del citrato y del ácido y del citrato es capaz de estrechar el intervalo de descomposición del bicarbonato, (típicamente demasiado ancho) y de desplazar su temperatura de descomposición hacia temperaturas más elevadas. Como siguiente paso se ha elegido un grupo de mezclas, más concretamente las mezclas citrato de sodio-bicarbonato y se han utilizado para generar materiales celulares basados en polietileno de baja densidad mediante un proceso de espumado libre. En la última fase del trabajo se han analizado la densidad, grado de expansión y contenido de celda abierta de los materiales celulares fabricados para determinar de forma experimental la eficiencia como espumantes endotérmicos de las mezclas desarrolladas. Para ello se ha comparado además el comportamiento de las mezclas con el de un agente espumante de referencial. El trabajo desarrollado ha permitido obtener conclusiones empíricas interesantes sobre el comportamiento de las mezclas ácido-bicarbonato y citrato-bicarbonato que se cree podrán ser de utilidad para diseñar agentes espumantes endotérmicos a medida que permitan obtener materiales celulares poliméricos con mejores estructuras. El comportamiento de las mezclas citrato-bicarbonato es muy similar al del agente espumante de referencia y además aquellas que contienen porcentajes de citrato menores del 50% muestran un comportamiento mejor que aquellas que contienen mayores porcentajes de citrato.

This degree's end project is about getting endothermic chemical blowing agents from different substances. To that end this project has been structured in several stages, each of them with a well differentiated aim. First stage consists in analyzing commercial chemical blowing agents. The information obtained in this analysis, with the deduced information from bibliography, has allowed determining the pure substances that are part of this kind of blowing agent. The conclusion is that they are composed of sodium hydrogen carbonate, sodium citrate and citric acid. In the second stage, the aim has been the analysis of the thermal behavior of these pure substances. Once the evolution of each component separately is known, in a third stage a series of citrate-carbonate and citric acid-carbonate mixtures have been analyzed with the same method that pure substances. The behavior of the mixtures shows that presence of citrate or acid is able to narrow carbonate's decomposition interval (typically too wide). Moreover, it is able to move their decomposition temperature to higher temperatures. In next step, a group of mixtures (concretely citrate-carbonate mixtures) has been chosen for creating cellular materials based on low density polyethylene by a free foaming process. In the last

stage of the project, density, expansion degree and open cell content of the produced cellular materials has been measured for determination of mixtures efficiency as foaming agent. For that purpose mixture behavior has been compared with the behavior of a commercial agent. Developed work has allowed obtaining interesting conclusions about acid-carbonate and citrate-carbonate mixture behavior that could be useful for endothermic foaming agents design and to improve the cellular structure of foamed materials. Citrate-carbonate mixture behavior is similar to the commercial foaming agent under study, and moreover, those that contain less than 50% of citrate show a better behavior than the others.

## 2. INTRODUCCIÓN. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

Este trabajo de fin de grado está enmarcado dentro de las líneas de investigación del Laboratorio de Materiales Celulares (CellMat) del departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Valladolid. Entre sus objetivos principales, destaca la búsqueda de nuevos materiales celulares y nuevas rutas de fabricación de materiales celulares de con mejores estructura y propiedades que los actuales. Este trabajo pretende ahondar en el conocimiento de uno de los factores fundamentales de esas rutas de obtención de materiales celulares, las sustancias que provocan la aparición de la fase gaseosa: Los agentes espumantes.

Según el informe anual de 2011 de *PlasticsEurope*, se fabrican en el mundo 265 millones de toneladas de plásticos, facturando 203.000 millones de euros y su demanda aumenta día tras día, llevando en los últimos años un crecimiento sostenido de cerca del 5%. El uso de plásticos es fundamental en muchos sectores, como el de la automoción, el textil o el de los electrodomésticos.

Los productos hechos de plásticos están sometidos a una innovación continua, siendo necesaria una mejora de las propiedades para poder hacer competitivos sus productos. Los materiales celulares poliméricos tienen unas ventajas evidentes para el diseño de productos donde prime la ligereza y a su vez sean resistentes.

Es aquí donde entran en juego los agentes espumantes, elementos imprescindibles para la fabricación de estos materiales celulares poliméricos. Por lo tanto es lógico investigar sobre estos compuestos, pues una mejora de estos repercutirá en avances de los materiales.

La comprensión del mecanismo de acción de estos agentes espumantes y un dominio de los mismos mediante ajustes en su composición química que permitiera adecuar las temperaturas de uso de estos espumantes a la temperatura de procesado del polímero o sería de gran utilidad para lograr obtener materiales celulares con mejores características.

Este trabajo se centra en los agentes espumantes químicos endotérmicos, que son los más usados en la fabricación de piezas espumadas destinadas al contacto con alimentos o fabricadas principalmente por moldeo por inyección.

Actualmente los agentes espumantes endotérmicos más utilizados tanto en la industria como en investigación son los comercializados por las empresas Clariant o Reedy International.

La composición de estos productos no es completamente conocida y sin embargo son ampliamente utilizados tanto a nivel industrial como en investigación. El conocimiento disponible sobre su comportamiento es más bien escaso, ya que no existe mucha literatura científica en este tema. Es por esto que la motivación principal de este trabajo de fin de grado es poner algo de luz sobre los agentes espumantes químicos endotérmicos, y su comportamiento.

Por lo tanto los cuatro objetivos planteados para este Trabajo de Fin de Grado del Grado en Física son:

1. Determinación de la composición química de los agentes espumantes endotérmicos más utilizados en la actualidad (materiales de referencia)
2. Evaluación, mediante técnicas de análisis térmico, de las características de los compuestos puros que componen un agente espumante endotérmico
3. Fabricación en nuestros laboratorios de agentes espumantes endotérmicos y análisis detallado de su comportamiento térmico. Utilización de los materiales fabricados para generar materiales celulares en base poliolefinas.
4. Análisis comparativo del comportamiento de los agentes espumantes desarrollados con el comportamiento de los productos de referencia.

La profundización en el tema puede ser tan amplia como se quiera. Este trabajo solo es una pequeña aproximación, pues el tiempo necesario para un conocimiento riguroso y en profundidad sobrepasa el estipulado para la realización de este trabajo.

### 3. ESTADO DEL ARTE

#### 3.1 Materiales celulares

Un material celular polimérico es una estructura de dos fases, una sólida, que será una matriz polimérica y otra gaseosa, que la aporta un agente espumante. [1]

Se pueden clasificar de diferentes formas, por ejemplo, en materiales celulares de celda abierta si las celdillas están interconectadas entre sí y se permite el flujo libre de gas o de celda cerrada si el material rodea totalmente el gas, de modo que el mismo esté ocluido en el interior de las celdillas. Estas diferencias son muy importantes cuando se tienen en cuenta sus propiedades, por ejemplo, los materiales de celdilla cerrada son mejores aislantes térmicos [2], mientras que los de celda abierta se usan para fines donde el material debe ser flexible, y en general se comportan mejor como absorbentes acústicos.

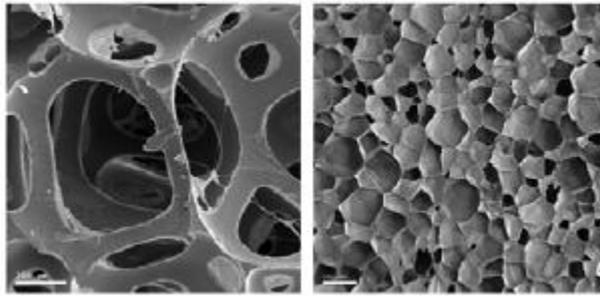


Fig. 1. Espuma de Poliuretano con celda abierta (izquierda) y material celular basado en polietileno de baja densidad (LDPE) con celda cerrada (derecha). [1]

La densidad es una propiedad determinante en un material celular. Es posible fabricar materiales celulares en un rango de densidades muy amplio ( $1,6 \frac{kg}{m^3} - 960 \frac{kg}{m^3}$ ), usándose los de menor densidad para aislamiento, mientras que las de mayor densidad se usan para fines mecánicos debido a su mayor resistencia a los esfuerzos. [2]

Una magnitud típicamente empleada para comparar las reducciones de densidad de los materiales espumados es la densidad relativa, que se define de la siguiente forma:

$$\rho_{Relativa} = \frac{\rho_{material\ celular}}{\rho_{sólido}}$$

Donde  $\rho_{material\ celular}$  es la densidad del material celular y  $\rho_{sólido}$  la densidad del correspondiente material sólido.

El inverso de esta magnitud se llama grado de expansión [1] y da cuenta del incremento en volumen del material celular frente al material sólido de partida.

En cuanto a la matriz polimérica utilizada, los materiales celulares se pueden dividir en dos grandes grupos:

Termoestables: Su característica principal es que no pueden ser reprocesados una vez que el producto ha sido formado. El principal material de este tipo es la espuma de poliuretano, que representa aproximadamente el 50% de las espumas utilizadas mundialmente [3].

Termoplásticos: Estos pueden ser reprocesados varias veces y representan el 80% de los polímeros usados mundialmente, aunque los termoestables como el poliuretano sean más usados para la fabricación de espumas de baja densidad.

Entre los termoplásticos más utilizados y que además se han elegido como matriz polimérica para este trabajo destaca el grupo de las poliolefinas. Son polímeros como el polietileno (PE), el polipropileno (PP) o los copolímeros (Copolímero de etileno-vinilacetato (EVA)). Son rígidos y tenaces, resistentes al ataque químico y a la abrasión. Las espumas de estos materiales tienen también estas propiedades. Como dato interesante decir que las poliolefinas son el 47% de consumo de plástico de Europa Occidental. [4]

### 3.2 Agentes espumantes

Un agente espumante es una sustancia que sola o en combinación con otras es capaz de producir una estructura de tipo celular, pueden ser gases que expanden, sólidos solubles que dejan celdillas cuando son retirados, líquidos que cambian de estado o agentes químicos que se descomponen y reaccionando bajo la influencia del calor forman gas.[2]

Hay dos tipos de agentes espumantes:

- Los agentes espumantes químicos (CBA por sus siglas en inglés *Chemical Blowing Agents*) son compuestos que liberan gas por la acción de una reacción química, una descomposición térmica o una reacción entre los distintos componentes del agente. Lo más común es que se encuentren en estado sólido.
- Los agentes espumantes físicos (PBA por sus siglas en inglés *Physical Blowing Agents*) son compuestos que producen la liberación de gas como resultado de un proceso físico al aumentar la temperatura o al disminuir la presión (como por ejemplo la evaporación). La composición química del agente espumante no cambia por lo tanto, solo se producen cambios de fase.

A continuación se describen a grandes rasgos las características de los dos tipos de agentes.

#### **3.2.1 Agentes espumantes físicos**

Los agentes espumantes físicos suelen ser líquidos volátiles tales como los hidrocarburos halogenados y alifáticos (CFCs y HFCs), alcoholes de bajo punto de ebullición, cetonas, esteroides o hidrocarburos aromáticos.

Se incluyen en este grupo gases que son introducidos a presión en la matriz polimérica saturando el compuesto. Algunos ejemplos son nitrógeno, aire, dióxido de carbono, hidrógeno, helio, amoníaco y otros.

Entre las principales propiedades que se esperan de un agente físico destacan la necesidad de que sea inerte en su fase líquida (y también en la gaseosa, pues no es deseable que afecte a las

propiedades del polímero), su alta volatilidad y que no sea ni inflamable, ni tóxico ni deje malos olores. Además debe ser económico y respetuoso con el medio ambiente. [2]

Los CFCs y HCFCs están en desuso desde el Protocolo de Montreal en 1989. En principio los HCFCs surgieron como sustitutos de los CFCs, que estaban destruyendo la capa de ozono (Figura 2). Sin embargo se ha demostrado que los HCFCs pese a ser menos dañinos también causan daños por la liberación de radicales de cloro a la atmósfera. [2]

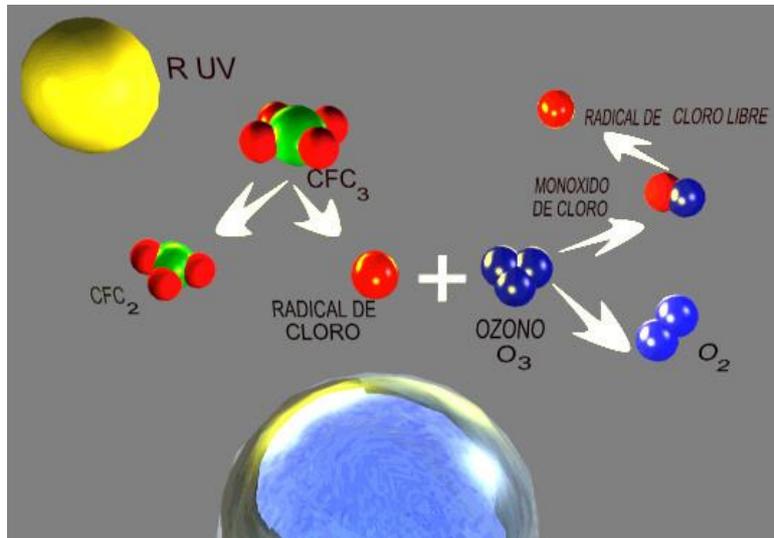


Fig. 2. Degradación del ozono. Fuente: Wikipedia

Entre los gases que se utilizan para el espumado de materiales poliméricos destacan el nitrógeno y el dióxido de carbono. En general se puede decir que la densidad del material celular dependerá de la cantidad de gas que seamos capaces de disolver en la matriz polimérica. Las ventajas frente a los líquidos residen en que no son inflamables y suelen ser respetuosos con el medio ambiente. En general la utilización de agentes espumantes de tipo físico a nivel industrial requiere instrumental especializado así como elevadas medidas de seguridad. [3]

### **3.2.2 Agentes espumantes químicos**

Los agentes espumantes químicos son mucho más fáciles de introducir en el material polimérico y no necesitan equipamiento especial para el procesado.

Una de las características más importantes de un agente espumante químico es la relación entre la temperatura de descomposición del mismo y la temperatura del polímero. Ambas temperaturas deben ser próximas entre sí para poder generar estructuras celulares óptimas.

En cuanto al gas generado por el agente espumante, debe ser cuantioso, que su formación sea controlable por variables como la presión y la temperatura, no debe ser tóxico, ni inflamable, ni corrosivo, de ahí que los preferidos sean compuestos que liberan dióxido de carbono y nitrógeno. Es clave que ni el gas ni el agente espumante causen daños en el polímero.

Se debe tener en cuenta además la dispersión y solubilidad del gas en el polímero, pues una mala dispersión podría provocar inhomogeneidades en el material. Por otro lado, una vez liberado el gas debe tener una baja tasa de difusión, para que el gas no escape y se quede en el polímero el tiempo suficiente para generar la estructura..

En general para caracterizar los agentes espumantes químicos se determinan los siguientes parámetros: [2]

- El volumen de gas liberado por gramo de agente espumante, ("gas yield").
- La temperatura de descomposición o vaporización del agente ( $T_D$ ).
- Rango de temperatura en el que descompone ( $\Delta T$ ).
- Tasa de liberación de gas (gas liberado por unidad de tiempo).

En este trabajo se ha utilizado la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para observar la cinética de descomposición. Además se han llevado a cabo pruebas reales de espumado (espumado libre) para observar como el espumante genera la estructura celular y las diferencias entre los diferentes espumantes que se fabricarán y evaluarán lo largo del trabajo. Todas las técnicas experimentales que se han utilizado y así como la descripción del desarrollo de las pruebas se detallarán en próximos apartados.

Otro dato interesante con vistas a ampliar el trabajo sería medir el llamado "Gas Yield" que es la cantidad de gas que se obtiene y que permitirá evaluar el rendimiento de gas de un determinado agente espumando cuando se utiliza en la producción de materiales celulares.

La clasificación de los agentes espumantes químicos se hace en función del tipo de reacción química que se produce durante su descomposición. Así se pueden clasificar en exotérmicos o endotérmicos. Si el agente cuando se descompone o reacciona para dar gas libera calor (o dicho de otra forma su variación de entalpía es negativa) se le clasifica como exotérmico. Si absorbe calor durante el transcurso de la reacción estamos ante un agente espumante de tipo endotérmico.

#### 3.2.2.1. Agentes espumantes exotérmicos

En general se puede decir que los agentes espumantes de tipo exotérmico liberan una mayor cantidad de gas, lo que permite mayores expansiones a una cantidad fija de espumante. Por otro lado, el control de la reacción cuando se utilizan agentes espumantes exotérmicos es en algunas ocasiones más complicado.

El agente espumante exotérmico más usado a nivel mundial es la azocarbonamida (figura 3), un compuesto orgánico sintético que descompone cerca de los 200 °C. Las razones de su amplia utilización son su bajo coste, su elevada temperatura de descomposición y la elevada tasa de gas que libera. Su estructura es la siguiente:

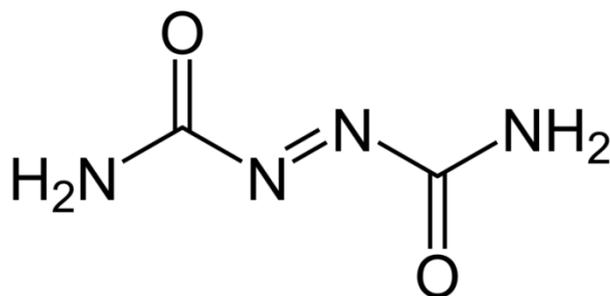


Fig. 3. Representación de la molécula de azocarbonamida. Fuente: Wikipedia

El “gas yield” de la azodicarbonamida alcanza valores entre 200 y 220  $\frac{ml}{g}$  y el gas liberado es una mezcla de 65% de nitrógeno, 32% de monóxido de carbono y 3% de dióxido de carbono [3]. Una de las mayores desventajas de este espumante es su prohibición en la producción de envases que van a estar en contacto con alimentos, pues su descomposición deja un 65% de residuos, entre los que se encuentran diversos compuestos derivados de la urea de toxicidad comprobada. [4]

Otros agentes exotérmicos son por ejemplo el OBSH (Benzene sulfonylhydrazide) o el 5-PT (5 fenil tetrazol). [4]

### 3.2.2.2. Agentes espumantes endotérmicos

Son fundamentalmente de tipo inorgánico, y más específicamente mezclas de carbonatos alcalinos. En general se puede decir que la tasa de gas liberado por los agentes espumantes endotérmicos es menor que la que liberan los agentes exotérmicos, además en general, su temperatura de descomposición también es menor. Por otro lado el rango de temperaturas en el que descomponen suele ser muy amplio, lo que también en ocasiones dificulta el control del proceso.

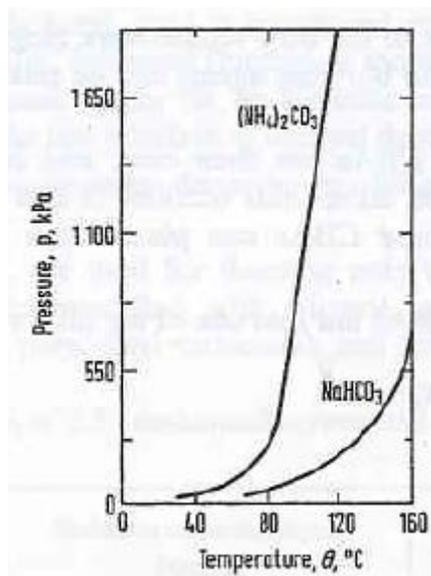


Fig. 4. Presión frente a temperatura con Bicarbonato Sódico y Carbonato amónico. [3]

El más común de los agentes espumantes endotérmicos es el bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), aunque también se emplea carbonato de magnesio (figura 4). Es barato, no es inflamable y su temperatura de descomposición no es elevada (entre 100°C-140°C). Actualmente el bicarbonato sódico no es el único componente de los agentes espumantes de referencia, sino que se combina con citrato sódico o con ácido cítrico (también puede usarse ácido fumárico, ácido tartárico o cualquier ácido policarboxílico [4]) en un intento de mejorar la cinética de la reacción y estrechar el rango de descomposición. La adición de estos compuestos tiene efectos negativos como el ataque químico del ácido cítrico sobre algunos grados del acero utilizados en el instrumental típico de procesado como puede ser la extrusora. Otro hecho a tener en cuenta en dichas combinaciones es evitar la presencia de agua en estas reacciones, pues las aceleran, produciendo un espumado prematuro del material. [5]

Como punto a favor, el bicarbonato (o las diferentes mezclas de éste con el ácido cítrico o el citrato de sodio) se puede emplear en artículos que tienen contacto con alimentos. Algunas aplicaciones son sobre PVC, poliolefinas, poliestireno... [5]

El porcentaje en peso de agente espumante endotérmico suele variar típicamente entre un 0,5 y un 2%. Esto es debido a que se observa una tendencia decreciente de la densidad del material polimérico (figura 5) hasta este porcentaje, a partir del cual el efecto deja de ser tan importante y la densidad se mantiene constante.

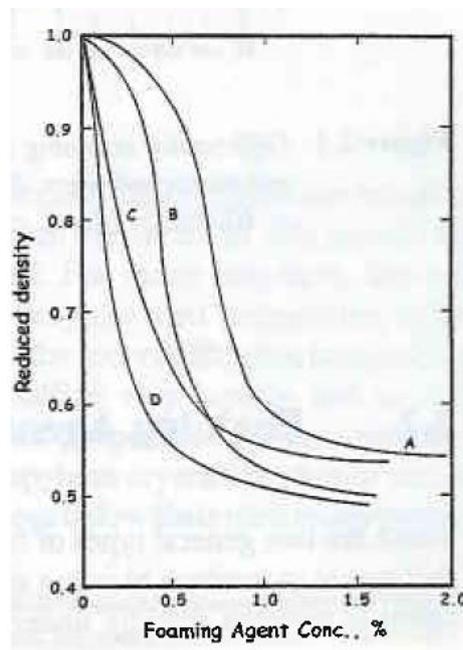


Fig. 5. Reducción de la densidad con la concentración de distintos CBA exotérmicos. [4]

### 3.3 Procesos de producción de materiales celulares

Los materiales celulares pueden ser producidos mediante distintos procesos, los más comúnmente utilizados para termoplásticos son entre otros la extrusión y el modelo por inyección. A continuación se detalla en qué consiste cada uno de ellos.

-Extrusión

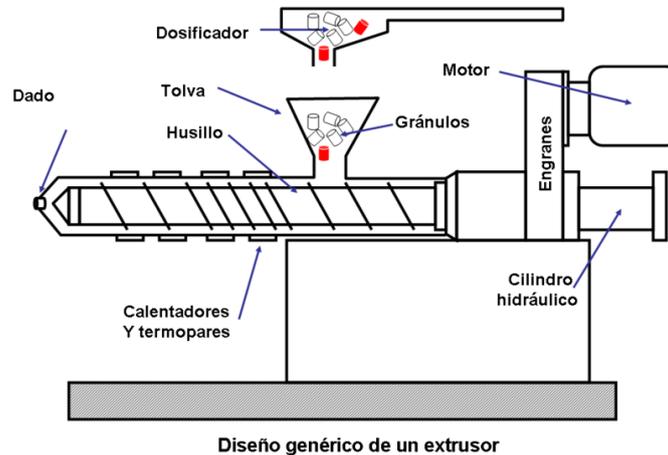


Fig.6. Diseño de un equipo de extrusión. Fuente: Wikipedia

La técnica consiste en introducir el polímero por un cilindro que posee en su interior unos husillos, como el de la figura 6. El cilindro es calentado y el polímero es conducido por los husillos hasta el final del cilindro donde se encuentra la boquilla. Al salir por ésta, el polímero adquiere la forma deseada.

Si el agente espumante es introducido junto con el polímero, debe llevarse la temperatura dentro del cilindro hasta la temperatura de reacción del agente espumante con la matriz polimérica ya totalmente en estado fundido. Si el polímero no está completamente fundido, el gas se liberará y no será retenido en el polímero, escapando y saliendo por la tolva. Si todo ocurre correctamente, la caída de presión entre la extrusora y el exterior al pasar por la boquilla producirá que el gas forme las celdillas que componen el material celular. Para esto la diferencia de presiones debe ser lo más alta posible entre el exterior de la boquilla y el exterior. [4]

## - Moldeo por inyección

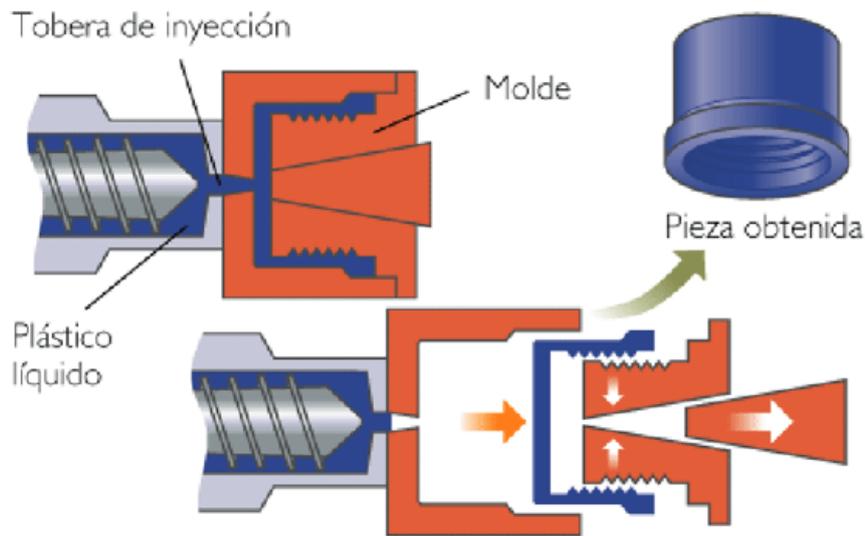


Fig. 7. Esquema del moldeo por inyección. [6]

El polímero se deposita en una tolva, es calentado hasta la temperatura de fusión y se inyecta sobre un molde, como en la figura 7, en el que se enfría y solidifica. En el caso de usar agentes espumantes, estos se introducen junto al polímero en la tolva, el gas es liberado mientras el polímero se funde y al salir al molde el gas se expande y se forman las celdillas. [7]

## -Espumado libre

Este es el método que se utilizará en este trabajo. Consiste en fabricar un precursor sólido, que es la mezcla del polímero y el espumante deseado. Esta mezcla es introducida en un molde mientras se le aplica calor para que adquiera la forma y luego se enfría (en nuestro caso se ha utilizado una prensa de platos fríos y calientes). Una vez obtenido el precursor, se introduce en un horno sin molde a la temperatura deseada y el polímero funde y tras la descomposición del agente espumante, expande. Este método es sencillo ya que permite observar de forma clara la evolución del proceso de espumado a escala de laboratorio.

#### **4. METODOLOGÍA DE TRABAJO**

Este trabajo pretende avanzar en nuestro conocimiento sobre el campo de los agentes espumantes de tipo endotérmico. Para ello se partirá de agentes espumantes de referencia y se analizará su posible composición química. Una vez que se dilucidan cuáles son sus diferentes componentes, se fabricarán agentes espumantes de composición conocida y se irá de lo más fundamental, como es la composición química, a niveles más elevados de complejidad, obteniendo la interacción entre dichos componentes. Una vez conocida esa interacción se continuará “escalando”, con el fin de entender el funcionamiento de estos y una vez comprendido se podrá ver cuál es el efecto sobre un polímero al fabricar un material celular. Es en este material celular donde se comprobará el efecto de los distintos tipos de espumantes y se observará si se ha alcanzado el éxito o no. Es en el fondo, la aplicación del método hipotético-deductivo.

Se planteará una composición hipotética del agente espumante de referencia. El planteamiento de esta hipótesis estará sostenido sobre un estudio detallado de distinta bibliografía, que está basada principalmente en manuales de materiales celulares, artículos en revistas especializadas del sector y patentes (ver bibliografía).

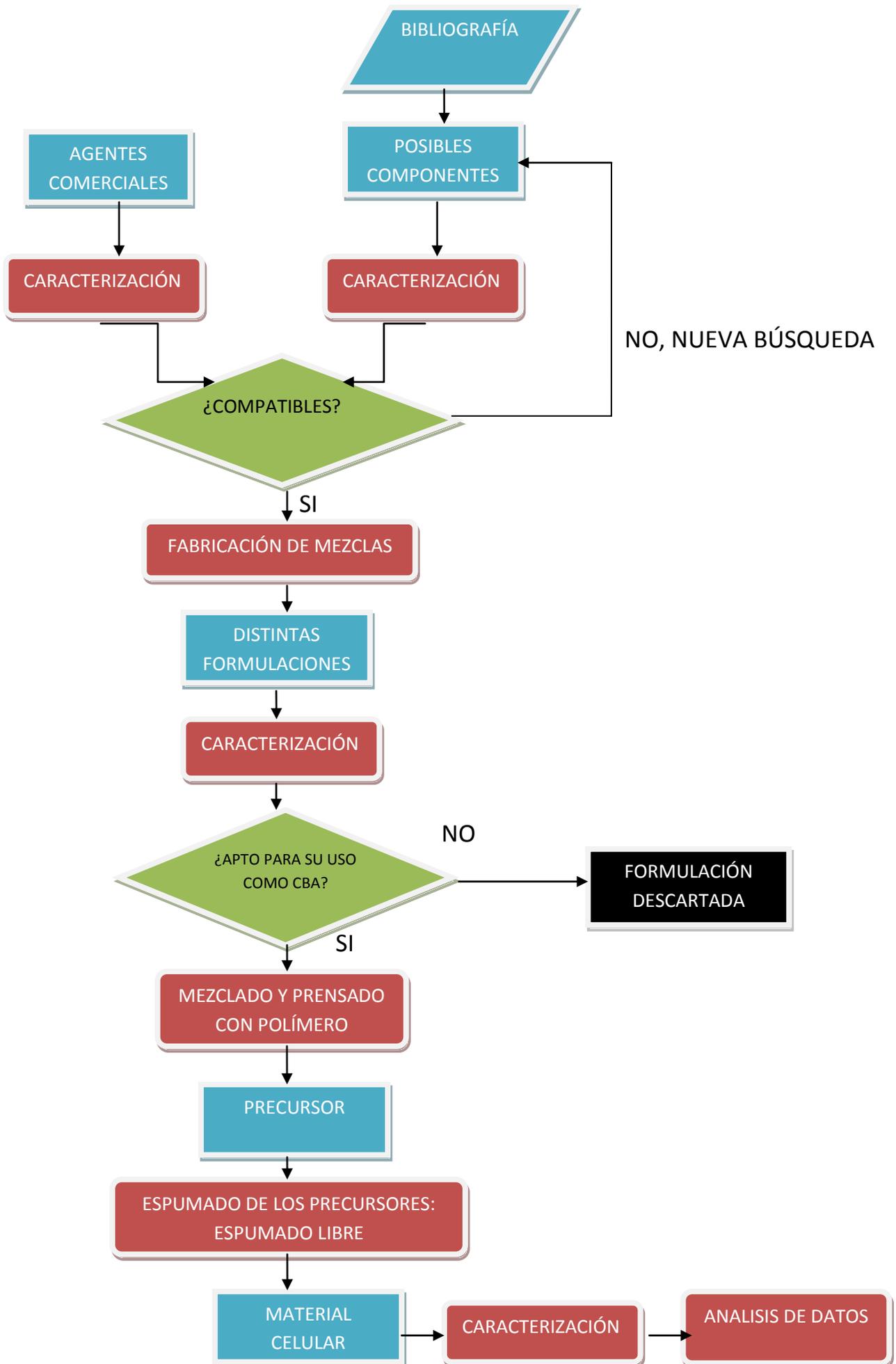
Una vez planteada esa composición hipotética, se realizarán los experimentos necesarios para validar nuestra teoría o refutarla. Para esto se caracterizarán los diferentes compuestos de referencia utilizando equipamiento típicamente empleado en la caracterización de materiales como el TGA (análisis termogravimétrico) o el DSC (calorimetría diferencial de barrido). El que estos productos sean obtenidos tras un opaco proceso industrial y de formulación desconocida hará que sea complicado determinar la composición exacta de los mismos.

Una vez corroborada o por lo menos tras haber observado indicios de que lo previamente estipulado era cierto, se comenzará a fabricar nuestros propios agentes espumantes partiendo del conocimiento anterior. Cada una de estas composiciones será comparada con los componentes puros y los espumantes de referencia en la búsqueda de las mejores proporciones. Con los resultados obtenidos se realizará una selección de aquellos que pueden resultar más adecuados.

Se han caracterizado las diferentes mezclas mediante DSC y se han elegido aquellas con mejor comportamiento para fabricar materiales celulares basados en polietileno de baja densidad (LDPE) mediante espumado libre en un horno. Se determinarán tanto la densidad como el porcentaje de celdas abiertas de los materiales celulares que se fabricarán para comprobar cuál ha sido el efecto del espumante, determinar las características de cada uno y en el fondo realizar una comparativa entre ellos y el material de referencia que sirvió como punto de partida.

De esta forma se podrán cumplir los objetivos del trabajo y se podrán extraer unas conclusiones que permitan aumentar nuestro conocimiento sobre agentes espumantes de tipo endotérmico.

En el esquema incluido en la página siguiente se resume el trabajo llevado a cabo. Como se puede observar, en función de la información obtenida en la bibliografía y la información proporcionada por la caracterización de espumantes endotérmicos de referencia se han preparado espumantes químicos de tipo endotérmico basados en bicarbonato y sus mezclas con ácido cítrico y citrato de sodio.







## 5. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Durante la realización de este trabajo se han utilizado distintas técnicas de caracterización y procesado típicamente utilizadas en el campo de los materiales poliméricos y en el de los materiales celulares poliméricos en particular.

A continuación se describen los instrumentos de procesado y técnicas de caracterización que se han utilizado. Los equipos de procesado servirán para fabricar el espumante en sí, unirlo al polímero y preparar el material celular. Las técnicas de caracterización se emplearán para el análisis de la composición de las distintas sustancias y la medida de distintas magnitudes como pueden ser la densidad o el porcentaje de celda abierta en los materiales celulares fabricados.

### 5.1 Equipos de procesado

**5.1.1. Mezclador:** Máquina mecánica consistente en dos ejes cilíndricos paralelos. Uno de ellos es accionado por un motor eléctrico. El recipiente en el que se encontrarán las sustancias que se quieren mezclar se colocará en la dirección de los ejes. Al encenderlo, el primer eje girará, transmitirá ese movimiento circular al recipiente, que no rodará debido a que está limitado por el otro eje, que adquiere un movimiento circular. Este equipo (figura 8) se ha utilizado para mezclar los distintos componentes que se incluirán en la formulación de los agentes espumantes y en la formulación de los precursores.



*Fig. 8. Mezclador de polvos*

**5.1.2 Prensa de platos fríos y calientes:** Prensa de acción hidráulica (figura 9) que consta de unos platos de calentamiento y otros de enfriamiento. Los platos calientes están equipados con tres grupos de dos resistencias cada uno (Tres en la placa de arriba y tres en la de abajo) controladas por unos termopares. La temperatura del plato se puede regular en una serie de controladores de temperatura. El plato frío tiene un sistema de

refrigeración por recirculación de aceite que permite una disipación más rápida del calor de la muestra

La prensa tiene tres velocidades (rápida, lenta y ultralenta) y tres modos de movimiento: Uno manual, en el cual el operario maneja personalmente la prensa, uno semiautomático y otro automático. Este último nos permite aplicar una presión deseada y mantenerla aplicada sobre el material de forma constante mientras sea necesario.

En este trabajo este equipo se ha utilizado para fabricar precursores sólidos compuestos por la mezcla polímero-agente espumante.

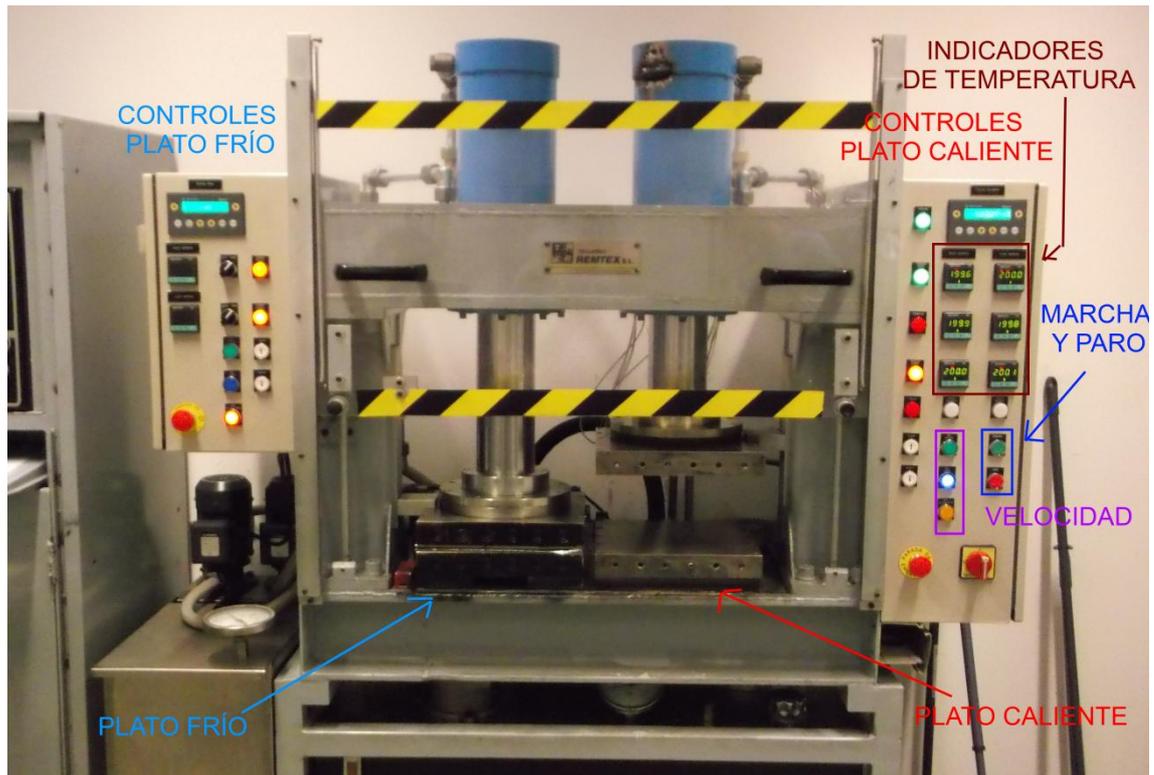


Fig.9. Prensa de platos fríos y calientes.

**5.1.3. Horno:** Dispositivo de calentamiento que mantiene una alta temperatura constante en su interior (figura 10). Se ha utilizado para fabricar materiales celulares mediante un proceso de espumado libre partiendo de precursores sólidos.



Fig. 10. Horno eléctrico

## 5.2 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización empleadas se detallan a continuación, todas ellas se basan en principios físicos que nos permitirán obtener información detallada del comportamiento de las materias primas y productos fabricados.

### 5.2.1. Termogravimetría (TGA o ATG)

Esta técnica determina la ganancia o pérdida de masa en función de la temperatura. Los segmentos o programas que se pueden realizar se pueden clasificar en isotérmicos si mantienen una temperatura constante y observan la evolución con el tiempo o dinámicos, si se desea analizar el cambio en masa con la temperatura en una atmósfera controlada. En este caso la temperatura evoluciona según un programa de temperaturas diseñado específicamente en función del material a analizar. Los análisis realizados en este trabajo serán de este segundo tipo. El aparato que lo realiza se llama termobalanza.

Entre los aspectos más importantes a la hora de realizar un ensayo de TGA destacan la velocidad de calentamiento, la atmósfera elegida para el análisis y aquellos achacables al diseño de la termobalanza.

En cuanto a la velocidad, debe ser lo suficientemente lenta para que no se solapen reacciones. La atmósfera empleada no debe influir en la reacción, ni inhibirla ni acelerarla.

Se usará el TGA por ser una técnica que muestra de forma sencilla cuál es la temperatura de descomposición de los distintos agentes espumantes, el porcentaje de gas liberado y sus componentes así como su comparación.

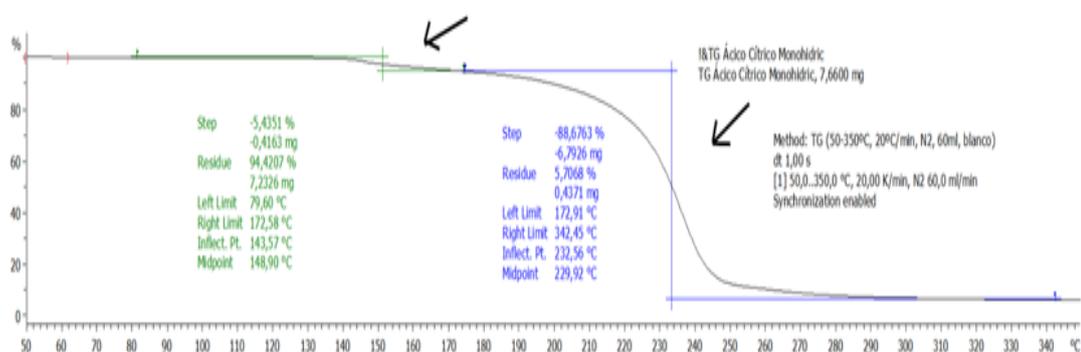


Fig. 11. Ejemplo de curva de TGA: Ensayo de TGA del ácido cítrico

En la figura 11 se muestra una curva de TGA correspondiente al comportamiento térmico del ácido cítrico. En este ejemplo el programa de temperatura empleado es un calentamiento entre 50°C y 350°C, a una velocidad de 20°C/min y en una atmósfera de gas nitrógeno. En la imagen se muestran señaladas por flechas las dos pérdidas de masa que sufre el compuesto. Esto se puede comprobar en la escala de la izquierda, en la que figura el porcentaje de masa que resta sobre el crisol en el que se introdujo la muestra. Estas caídas se interpretan como la vaporización de parte del compuesto. En este caso se observan dos. La primera es menor que la segunda (sólo se pierde un 5% de la masa del compuesto) y se produce aproximadamente a unos 150°C. En la segunda se observa que el compuesto ha cambiado de fase casi en su totalidad (-88,67%), quedando un residuo de aproximadamente el 5% de la masa inicial.

El equipo utilizado para estos ensayos se muestra en la figura 12.



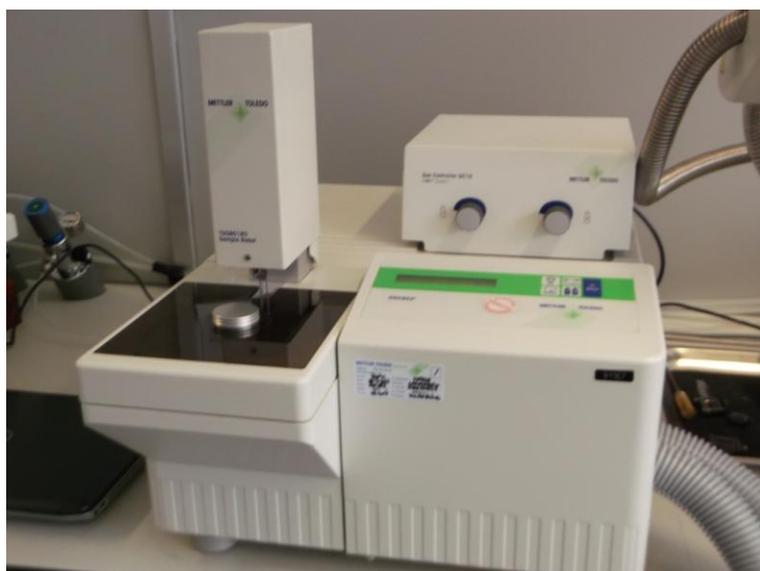
Fig. 12. Balanza Termogravimétrica Mettler Toledo TGA/SDTA851e

### **5.2.2. 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.

$$A = \frac{\Delta H \cdot m}{K}$$

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.



*Fig. 13. Dispositivo para realizar ensayos de DSC Mettler Toledo DSC822e*

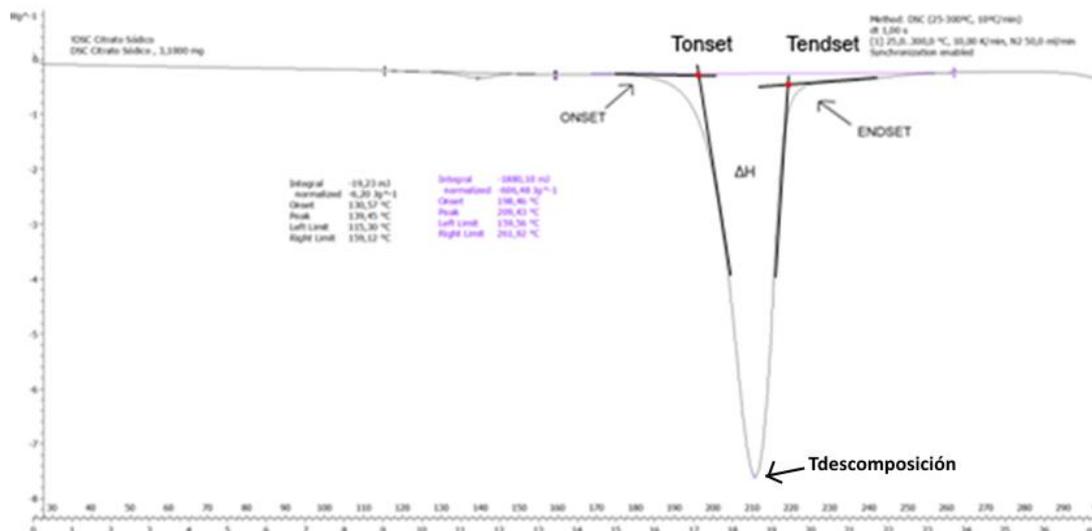


Fig. 14. Ejemplo: Curvas de DSC correspondientes al citrato sódico

En la figura 14 se muestra un ejemplo de curva DSC correspondiente a una muestra de citrato sódico. La línea horizontal se llama línea de base y mientras la línea de medida no se separe de ella no habrá ningún flujo de calor intercambiado por la muestra. En este ejemplo el programa de temperatura empleado es un calentamiento de 25°C a 300°C, a 10°C/min y con atmósfera de  $N_2$ . Se pueden apreciar en la parte inferior las escalas de tiempo y temperatura. En este caso se observan dos picos, uno pequeño a aproximadamente 140°C y otro más grande, que corresponde a la descomposición de la sustancia (en este caso el citrato). El pico se compone de dos puntos de inflexión que conectan una suave pendiente con una gran pendiente y un mínimo absoluto. Al mínimo absoluto se le denomina temperatura de descomposición y es el punto de máximo flujo de calor. Si continuamos la suave pendiente de entrada y juntamos esa recta con la que continúa la pendiente abrupta contigua obtendremos un punto próximo al punto de inflexión y que se ha denominado T onset. El T onset lo tomaremos como el verdadero inicio de la reacción. Si operamos de la misma forma con las pendientes posteriores al punto de descomposición se obtiene el T endset, que se corresponde con el final de la descomposición.

Estos datos serán útiles a la hora de fijar el inicio y el final de una reacción en el dominio de las temperaturas (con la temperatura de Onset y Endset respectivamente), ver cuál es el punto de máxima descomposición (con la temperatura del mínimo de flujo de calor) y observar la importancia y naturaleza energética de la reacción (con la entalpía intercambiada).

#### 5.2.4. Medida de la densidad

Será una medida geométrica. Para ello se empleará un pie de rey o calibre electrónico con una precisión de 0,01mm y una balanza de alta precisión ( $10^{-5}$  g). Tras obtener masa y volumen se aplica la definición de densidad:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Pese a la irregularidad de algunas piezas, se considera que este método es el mejor por su simplicidad. Para aumentar la precisión se puede medir varios diámetros y alturas con el calibre y promediar, así se minimiza el efecto de las irregularidades de la pieza y se modeliza como un ente geométrico perfecto.

Para la determinación de las masas se usó la balanza de precisión que se muestra en la figura 15.

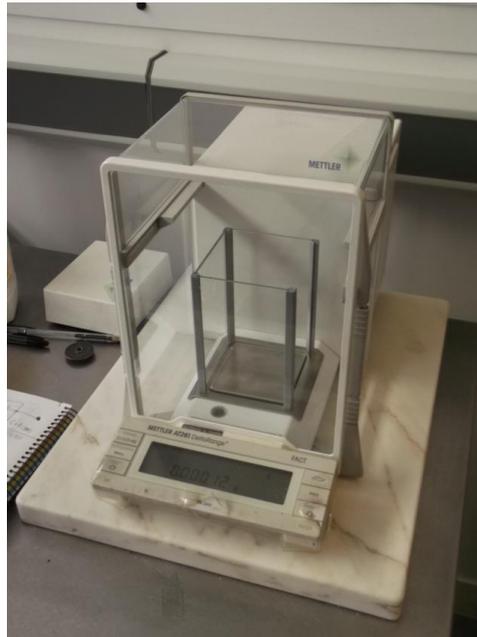


Fig. 15. Balanza de precisión Mettler Toledo AT261 Delta Range.

**5.2.5. Picnómetro: Medida del porcentaje de celda abierta**

Fig. 16. Picnómetro de aire Eijkelkamp

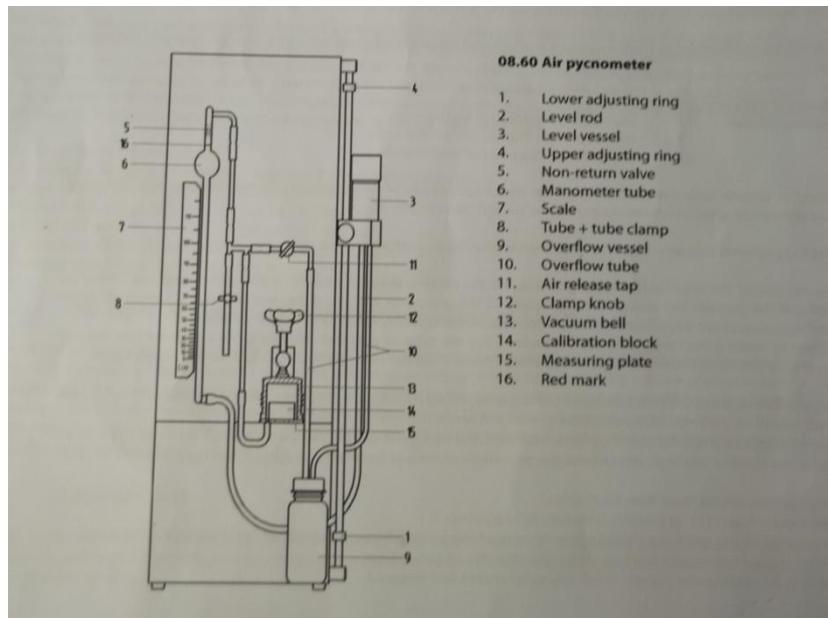


Fig. 17. Esquema del picnómetro

Se utilizará el picnómetro (figuras 16 y 17) de aire como instrumento para obtener el porcentaje de celdas abiertas que tienen los materiales celulares que se fabricarán durante el desarrollo del trabajo. Este instrumento cumple la norma ASTM D2856-94. La muestra se introduce en la campana (13) y crea un vacío, absorbiendo el aire, cuya cantidad dependerá del volumen de la muestra introducida. Este volumen se leerá en la columna

del mercurio, que tardará unos instantes en estabilizarse. Este voluminado por el picnómetro será:

$$V_q = V_g(1 - C) + V_s$$

Siendo:

$$V_g \text{ el volumen de gas, que es } V_g = V_f \left(1 - \frac{\rho_{esp}}{\rho_{sol}}\right) = V_f(1 - \rho_{rel}).$$

$$V_s \text{ el volumen de sólido, } V_s = V_f \left(\frac{\rho_{esp}}{\rho_{sol}}\right) = V_f \rho_{rel}.$$

$C$  El porcentaje de celda abierta.

$\rho_{esp}$  es la densidad de la espuma.

$\rho_{sol}$  es la densidad del sólido.

El % de celda abierta se determina utilizando la siguiente expresión:

$$C = \frac{V_{geom} - V_{pic}}{V_{geom}(1 - \rho_{rel})}$$



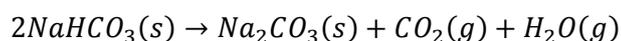
## 6. MATERIALES

En este apartado se describen los materiales utilizados durante este trabajo, así como las razones para su elección. Tras una lectura de la bibliografía, como puede ser [2], [4], [8], o distintas patentes como [5, 9-16] se concluye como punto de partida general el uso de un carbonato (preferentemente bicarbonato sódico) como agente espumante endotérmico.

El principal problema del bicarbonato es que su rango de temperaturas de descomposición es significativamente amplio (como se verá más adelante en los resultados obtenidos mediante DSC). Por eso muchas de esas publicaciones sugieren que el agente espumante sea el bicarbonato sódico (u otro como el carbonato de magnesio) mezclado con un ácido policarboxílico o una sal de estos, que reaccione con el bicarbonato sódico concentrando la generación del gas en un periodo más breve de tiempo, con los beneficios que podría conllevar. Además, para algunas aplicaciones, también sería interesante buscar que el aditivo aumente la cantidad de gas generado por el bicarbonato.

### 6.1 Bicarbonato sódico

El bicarbonato es un compuesto sólido de color blanco, soluble en agua. Lo más interesante de este compuesto es su reacción de descomposición térmica, que se produce entre 120-150°C [8], llevándose a cabo la siguiente reacción endotérmica:



Si se atiende a la estequiometría de la reacción, el gas obtenido (o gas yield) es de  $133 \frac{ml}{g}$ .

La bibliografía [8] dice que típicamente está entre  $133 - 170 \frac{ml}{g}$ . Este valor es mucho menor que el generado por agentes exotérmicos típicos como la azodicarbonamida, que libera entre  $220 - 245 \frac{ml}{g}$ .

Para determinar tanto la temperatura de descomposición como el intervalo de temperaturas de descomposición del grado de bicarbonato utilizado, se realiza un ensayo de DSC a una muestra de bicarbonato sódico puro, utilizando un programa de temperaturas que consiste en un calentamiento entre 25°C y 300°C, a una velocidad de 10°C/min y con atmósfera de  $N_2$

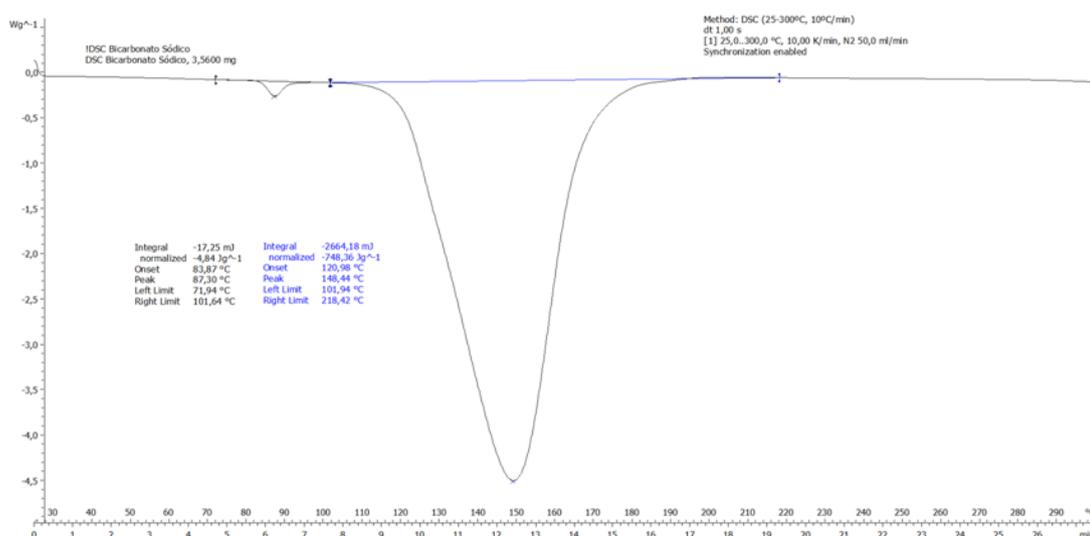


Fig. 18. Ensayo de DSC de bicarbonato sódico.

En la figura 18 se observan dos picos. El primero es probable que corresponda a la vaporización de la humedad residual del compuesto, ya que este no fue secado antes de realizar el ensayo. El segundo pico corresponde a la descomposición del bicarbonato. El pico correspondo con una reacción de tipo endotérmico. El software encargado del control del equipo DSC permite determinar el área de los picos, su inicio (T onset), su punto máximo (Td) y su final (T-endset) (tabla 1). En este caso observamos que su inicio (T-onset) está aproximadamente en 110°C y su final (T-endset) cerca de los 190°C. Esto muestra que el rango de temperatura de descomposición ( $\Delta T$ ) es verdaderamente amplio. Un rango de descomposición amplio no es positivo desde el punto de vista de un proceso de espumado, pues sería conveniente que el gas se obtuviera lo más rápido posible y en un rango estrecho para poder ejercer un mayor control sobre la generación de las celdas y la homogeneidad de estas.

Tabla1. Datos del ensayo de DSC del bicarbonato sódico

| DSC                                     | BICARBONATO SÓDICO      |
|---|-------------------------|
| T-ONSET                                 | 119,25°C                |
| TD                                      | 148,44°C                |
| T-ENDSET                                | 167,23°C                |
| $\Delta T$ =INTERVALO DE DESCOMPOSICIÓN | 47,98°C                 |
| ENTALPÍA NORMALIZADA                    | -726,20Jg <sup>-1</sup> |

Se muestra a continuación (figura 19) la curva de TGA correspondiente al análisis del bicarbonato sódico:

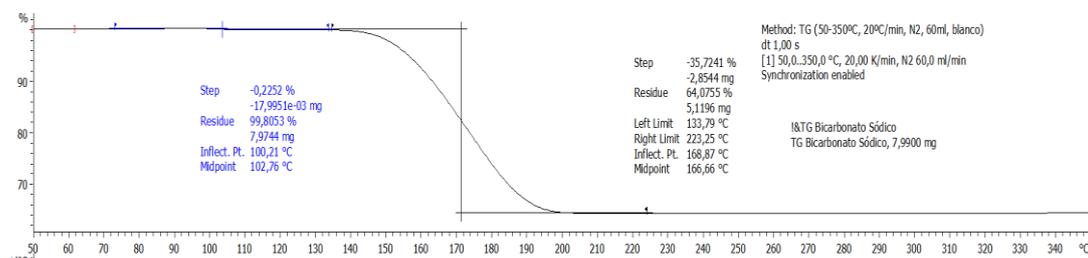


Fig. 19. Ensayo de TGA del bicarbonato sódico

El TGA se ha realizado utilizando un segmento de tipo dinámico que consiste en un calentamiento de 50 a 350°C, a 20°C/min en atmósfera de nitrógeno. Se observa que la descomposición ocurre en un solo paso y en torno a las temperaturas que marcaba el DSC. Como se observa en la evaluación de los resultados, tras su descomposición el bicarbonato deja un residuo cercano al 60% en peso, aspecto que puede modificarse si se hace reaccionar con otro compuesto como veremos más adelante.

Tabla 2. Datos del ensayo de TGA del bicarbonato sódico

| TGA         | BICARBONATO SÓDICO |
|-------------|--------------------|
| STEP        | -35,7241%          |
| RESIDUO     | 64,0755%           |
| INICIO      | 133,79°C           |
| PUNTO MEDIO | 166,66°C           |
| FINAL       | 223,25°C           |

El grado de bicarbonato utilizado en nuestro estudio es un producto de la empresa Scharlau Chemie®, con una pureza del 99,7%.

## 6.2 Citrato monosódico

Compuesto formado por un átomo de sodio y el anión citrato. Por lo tanto es una sal del ácido cítrico. Su fórmula es  $C_6H_7NaO_7$ .

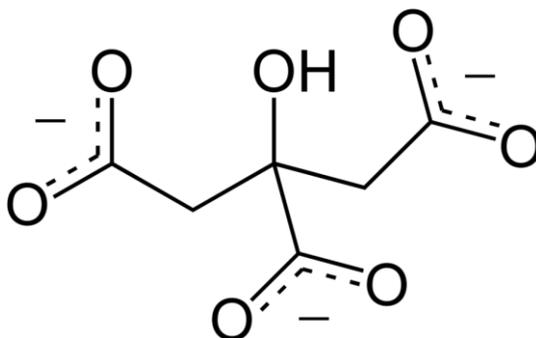


Fig. 20. Anión citrato al que se adhiere el sodio para formar el citrato de sodio

Fuente: Wikipedia

De su formulación se desprende que de una descomposición térmica del citrato se obtendrá  $CO_2$  y  $H_2O$ , pero en mucha menor cantidad que para el bicarbonato sódico, lo cual le impedirá ser utilizado como agente espumante por sí mismo.

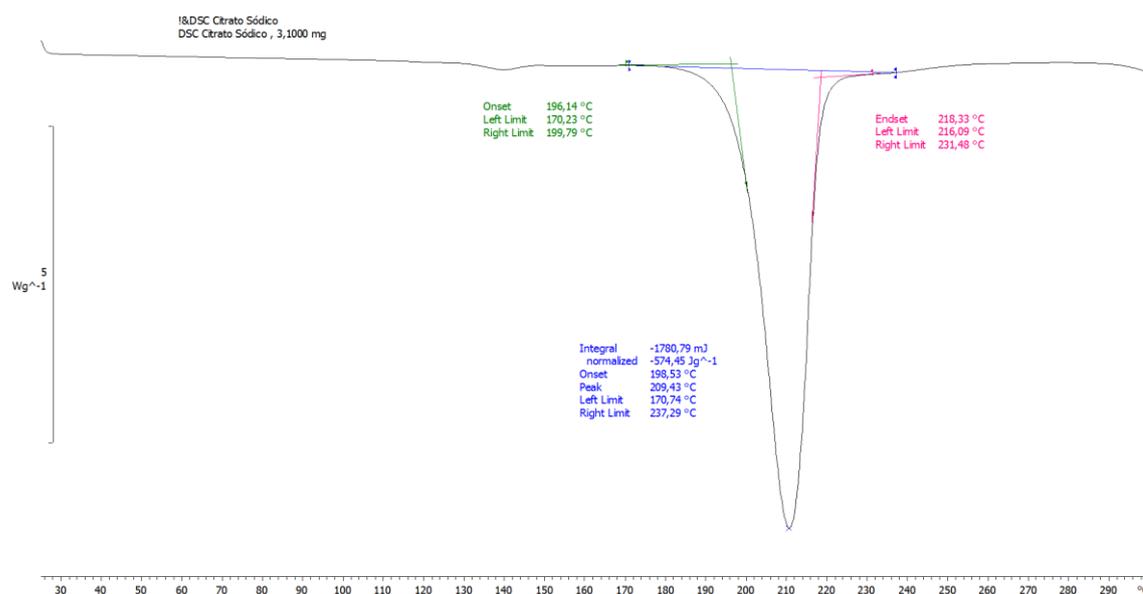


Fig. 21. Ensayo de DSC del citrato sódico

Tabla 3. Datos del ensayo de DSC del citrato sódico

| DSC                                     | CITRATO SÓDICO          |
|---|-------------------------|
| T-ONSET                                 | 196,14°C                |
| TD                                      | 209,43°C                |
| T-ENDSET                                | 218,33°C                |
| $\Delta T$ =INTERVALO DE DESCOMPOSICIÓN | 22,19°C                 |
| ENTALPÍA NORMALIZADA                    | -574,45Jg <sup>-1</sup> |

Los resultados obtenidos en el DSC (figura 21) muestran que la Td del citrato es superior a la del bicarbonato. Se podría establecer el rango de descomposición de este espumante

entre 200 y 220°C. Por lo tanto este es un espumante de más alta temperatura que el bicarbonato. Si se revisa el TGA (figura 22) se observa que al igual que el bicarbonato su descomposición ocurre en un único proceso pero deja menos residuo que el bicarbonato.

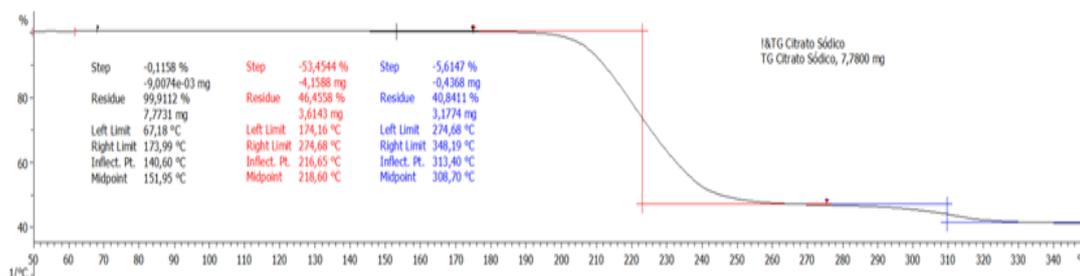
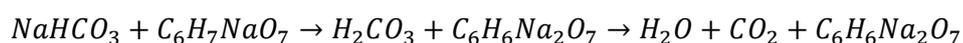
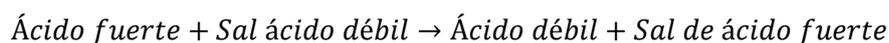


Fig. 22. Ensayo de TGA del citrato sódico

Tabla 4. Datos del ensayo de TGA de la pérdida mayoritaria de masa del citrato sódico

| TGA         | CITRATO SÓDICO (PERDIDA MAYORITARIA DE MASA) |
|-------------|--|
| STEP        | -53,4544%                                    |
| RESIDUO     | 46,4558%                                     |
| INICIO      | 174,16 °C                                    |
| PUNTO MEDIO | 218,60°C                                     |
| FINAL       | 274,68°C                                     |

Algo que nos interesará del citrato será la reacción que sufre con el bicarbonato. El bicarbonato es una sal de ácido débil ( $Pka=7,4$ , a menor  $Pka$ , más fuerte), el citrato es bastante más ácido ( $Pka=4,75$ ), lo que hace que se produzca una reacción del tipo:



Y como se observa, el ácido carbónico  $H_2CO_3$  se descompone en agua y dióxido de carbono, lo cual ayudará a la creación de nuestra espuma. En la reacción además se forma citrato disódico  $C_6H_6Na_2O_7$ .

El grado que se ha utilizado en nuestro estudio tiene una pureza del 99% y está fabricado por Alfa Aesar®.

### 6.3 Ácido cítrico

Ácido orgánico tricarbóxico cuya formulación es  $C_6H_8O_7$ . Su estructura es la siguiente:

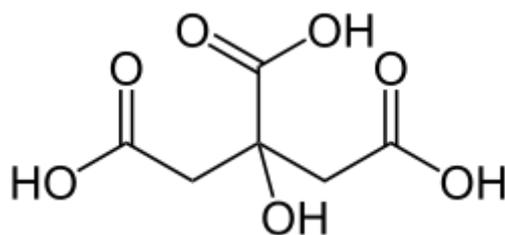


Fig. 23. Estructura del ácido cítrico. Fuente: Wikipedia

El ácido cítrico funde a 153°C. Por calentamiento a 175°C se transforma parcialmente en ácido aconítico tras perder agua (figura 24). [17].

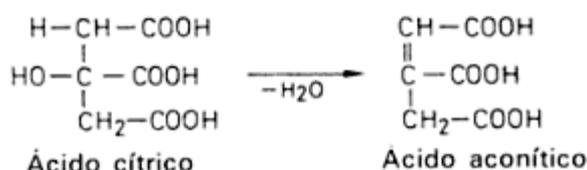


Fig. 24. Transformación del ácido cítrico al ácido aconítico. [17]

Si el calentamiento sigue progresando el ácido aconítico (II) evoluciona perdiendo agua en anhídrido aconítico, que por eliminación de dióxido de carbono cambia a anhídrido itacónico. Es de esta etapa (2) de la que se obtiene el dióxido de carbono. Finalmente, si se sigue con el calentamiento, obtenemos anhídrido citracónico (III) (también llamado metilmaleico) (figura 25). [18]

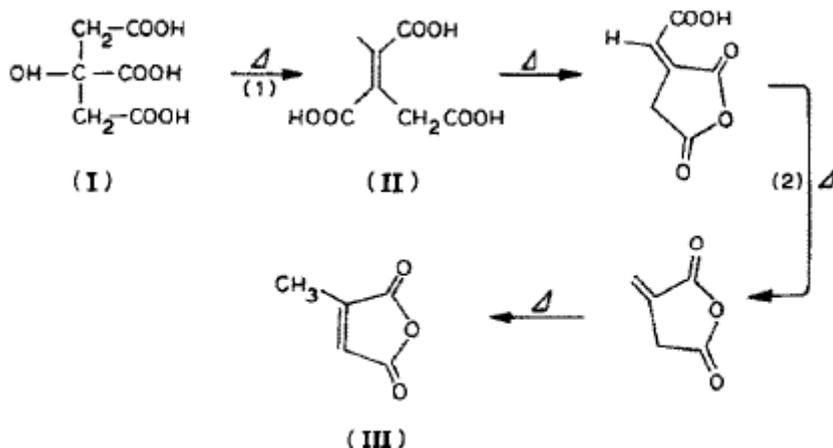


Fig. 25. Diferentes transformaciones del ácido cítrico con el efecto de la temperatura. De principio a final las etapas son ácido cítrico (I), ácido aconítico (II), anhídrido aconítico, anhídrido itacónico y anhídrido citracónico(III).[18]

En el DSC del ácido cítrico se observa el pico correspondiente a la fusión (153°C), que es una absorción muy energética y después una absorción, de no mucha intensidad, pero que se prolonga durante casi 80°C, que es la fase prolongada durante la cual va pasando por las fases anteriormente enunciadas y se produce la liberación de agua y dióxido de carbono.

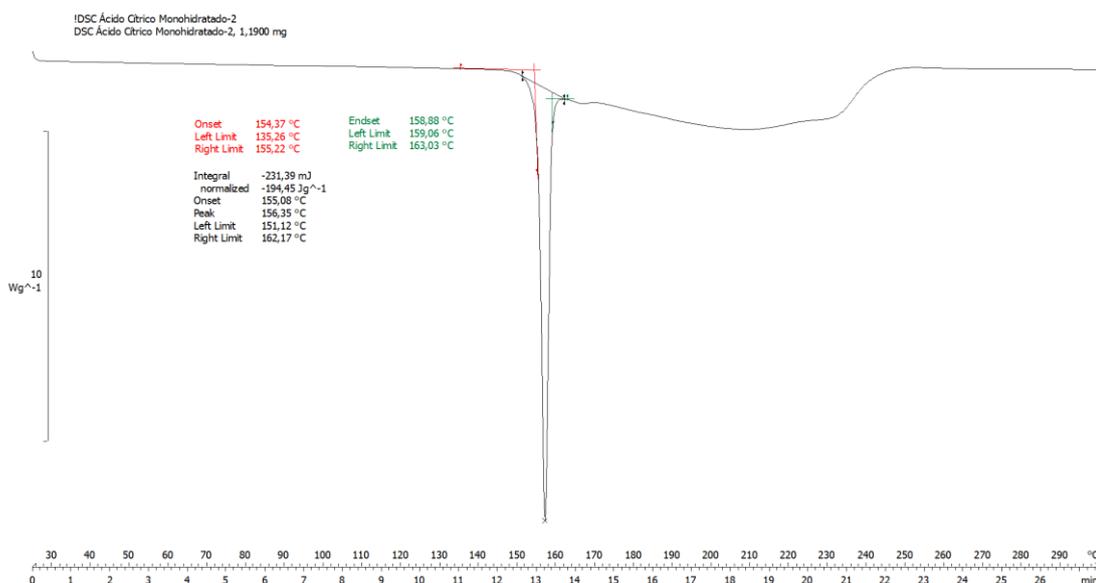


Fig. 26. Ensayo de DSC del ácido cítrico

Tabla 5. Datos del ensayo de DSC del ácido cítrico (Fusión).

| DSC                             | ÁCIDO CÍTRICO           |
|---------------------------------|-------------------------|
| T-ONSET                         | 154,37°C                |
| T FUSIÓN                        | 156,35°C                |
| T-ENDSET                        | 158,88°C                |
| $\Delta T$ =INTERVALO DE FUSIÓN | 4,51°C                  |
| ENTALPÍA NORMALIZADA            | -194,95Jg <sup>-1</sup> |

En el ensayo de TGA se produce una pequeñísima caída a una temperatura próxima a la de fusión (148°C) y una gran pérdida de masa entre los 172°C y los 230°C, que es producida por la pérdida de agua y dióxido de carbono durante las transformaciones que sufre. En esta se pierde el 88% de la masa con la que partía la muestra.

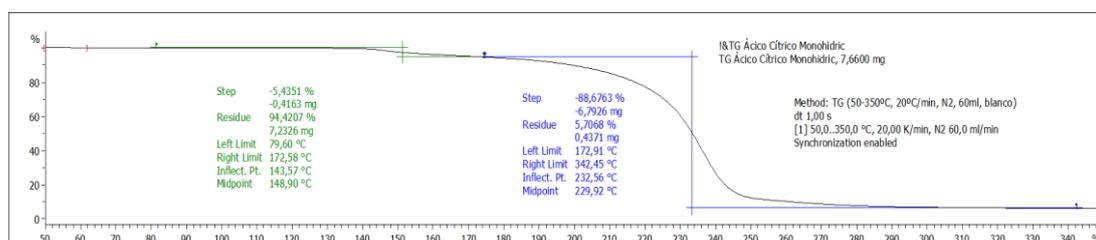
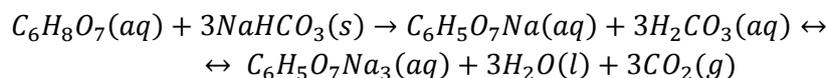


Fig. 27. Ensayo de TGA de ácido cítrico.

Tabla 4. Datos del ensayo de TGA de la caída más importante del ácido cítrico

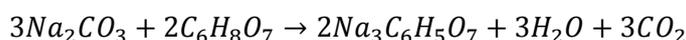
| TGA         | ÁCIDO CÍTRICO (CAÍDA MÁS IMPORTANTE) |
|-------------|--------------------------------------|
| STEP        | -88,6763%                            |
| RESIDUO     | 5,7068%                              |
| INICIO      | 172,91 °C                            |
| PUNTO MEDIO | 229,92°C                             |
| FINAL       | 342,45°C                             |

En cuanto a reacciones con otros compuestos, será imprescindible prestar atención a la bien conocida reacción ácido-base entre el ácido cítrico y el bicarbonato de sodio.



El ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ) se descompone muy fácilmente en agua y dióxido de carbono, pero no totalmente, llegando a un equilibrio. Por lo tanto, por el principio de Le Chatelier, no es interesante la existencia previa de agua en la muestra, pues movería el equilibrio hacia los productos, reduciendo la producción de gas dióxido de carbono.

Otra reacción que nos podría ser de interés es la que resulta de la interacción del ácido cítrico con uno de los productos de la descomposición térmica del bicarbonato sódico, el carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$ ) y que sería de utilidad en cuanto reduce el residuo de la reacción para aumentar la liberación de gas:



En principio, el aspecto de las reacciones es más interesante, pues la liberación de gas del ácido se produce en un rango muy amplio de temperaturas y se produce en varias etapas.

El grado que se usará será exactamente ácido cítrico monohidratado ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ), con peso molar 210,14 g/mol.

## 6.4 Polietileno de baja densidad (LDPE o PEBD)

El polietileno de baja densidad es un polímero de cadena ramificada, de lo cual se deriva que su densidad es más baja que la del polietileno de alta densidad ( $0,92 \frac{g}{cm^3}$  frente a  $0,94 \frac{g}{cm^3}$ ).

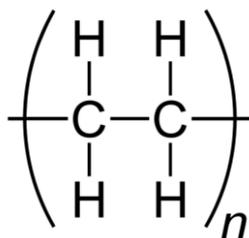


Fig. 28. Estructura del polietileno de baja densidad. Fuente: Wikipedia.fr

Es un termoplástico comercial, semicristalino (alrededor de un 50%), transparente (ligeramente blanquecino), ligero, flexible, no tóxico, inerte, tenaz, con baja estabilidad dimensional (cambia de forma y sus dimensiones con pequeños cambios, por ejemplo, de temperatura). Sin embargo, es barato y muy sencillo de procesar, por ejemplo, mediante extrusión o moldeo.

El grado que se usará en este trabajo será PE-003 de Repsol. Se escoge este polímero por tener una temperatura de fundido de 110°C aproximadamente. Como se ha visto en los apartados anteriores el bicarbonato se descompone en torno a 150°C. El comportamiento térmico de este polímero permitirá fabricar un precursor sin que espume elevándolo por encima de esa temperatura, por ejemplo a 125°C. Cuando se quiera obtener el material celular bastará con elevar la temperatura por encima de las temperaturas de descomposición del agente espumante. Para estas temperaturas el polietileno estará fundido y el gas permanecerá dentro del polímero.

Para ver algunas de las propiedades del polietileno de baja densidad se ha realizado un ensayo de DSC con un programa de temperatura distinto a los empleados para los otros materiales (figura 29).

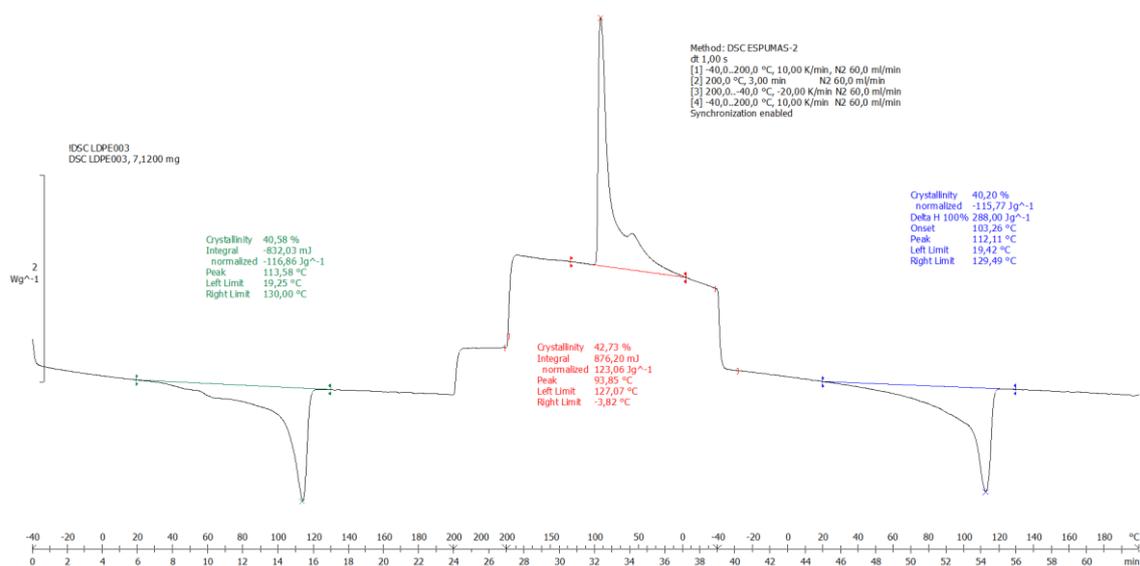


Fig. 29. Ensayo de DSC de Polietileno de baja densidad PE003.

Este programa consta de 4 tramos:

- 1: Calentamiento desde -40°C hasta 200°C, a una velocidad de 10K/min en atmósfera de nitrógeno. En este tramo el material funde a los 113,58°C, observándose la presencia de historia térmica previa (Se aprecia en la irregularidad de la pendiente suave).
- 2: Isotherma de 200°C durante tres minutos, que produce el borrado de historia térmica.
- 3: Enfriamiento desde 200°C a -40°C a una velocidad mayor (-20K/min). Cuando la temperatura baja de la temperatura de fusión se forman los cristales (tiene una cristalinidad del 42,73%), y se obtiene ese pico exotérmico tan prominente.
- 4: Calentamiento igual que el paso 1 para comprobar que la historia térmica del material ha sido borrada. La cristalinidad del material es de 40,20%

## 6.5 Aceite de ricino

Este aditivo será usado para la unión y mejor dispersión del agente espumante (en polvo) sobre el polietileno. Teóricamente cualquier aceite parcialmente hidrogenado sería útil. El aceite de ricino, por su naturaleza vegetal lo es. El grado utilizado será aceite de ricino farmacéutico. Sus principales componentes son el ácido ricinoleico (89,7%), ácido oleico (3%) y ácido esteárico (1,1%).

## 6.6 Agentes espumantes químicos endotérmicos de referencia

Son compuestos preparados para la producción materiales celulares y preparados para su venta, comercialización y su uso industrial. Las empresas los crean en función del polímero a espumar o la temperatura de procesado. Se pueden encontrar en dos disposiciones diferentes:

- Polvo
- Masterbatch

Un “masterbatch” es una mezcla concentrada del aditivo (en este caso, el agente espumante) dispersada en un polímero o resina granulado. Éste método permite mejores dispersiones que la distribución en polvo, pues el polvo tiene a decantar por efecto de la gravedad, no se adhiere al polímero y forma aglomeraciones y grumos.

De los productos disponibles en el laboratorio se han escogido dos, Hydrocerol® BIH40, cuya presentación es en masterbatch, y Hydrocerol® CF Powder, que está en polvo.

Se ha seguido la misma metodología para caracterizarlos que con las materias primas. En la figura siguiente se muestra el DSC correspondiente al Hydrocerol® BIH40.

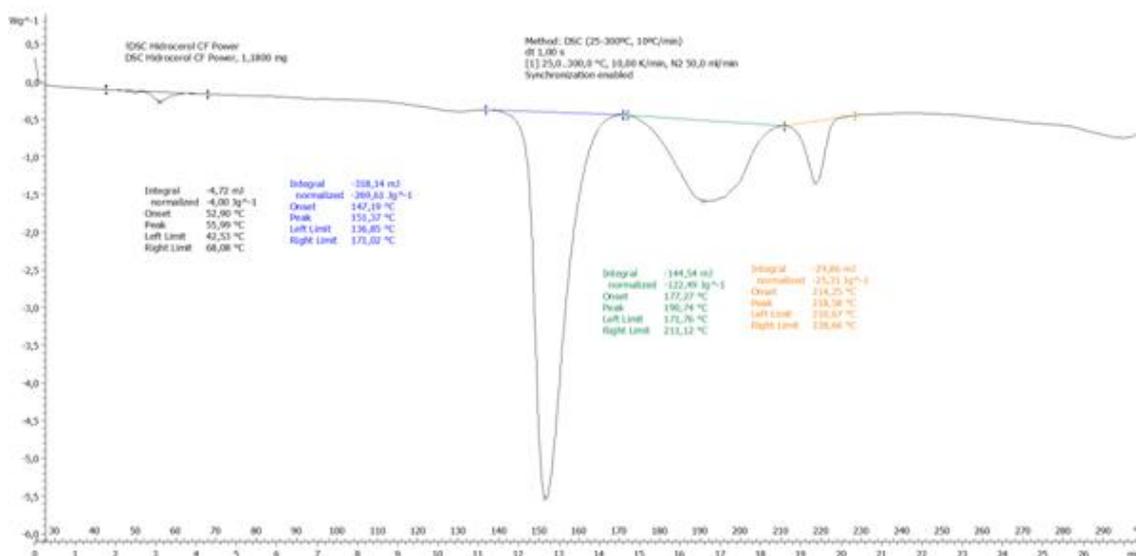


Fig. 30. Ensayo de DSC del Hydrocerol® CF-Powder.

La gráfica muestra cuatro picos. El primero no es muy energético y está situado en 55,99°C, puede deberse a humedad residual en el compuesto. La temperatura de descomposición del siguiente pico es 151,37°C, lo cual es indicio bastante evidente de que puede ser bicarbonato sódico. Es importante puntualizar que la proximidad de temperaturas de descomposición entre el ácido cítrico y el bicarbonato puede hacer que en un ensayo de DSC sea poco posible distinguirlos. La temperatura de descomposición del siguiente pico se encuentra a 190,74°C, pudiendo ser un complejo intermedio entre el citrato sódico y el bicarbonato sódico. Para finalizar, la temperatura de máxima descomposición del último pico se sitúa en 218,58°C, lo cual puede ser indicio de que este compuesto contenga citrato sódico.

En el TGA, las tres últimas reacciones observadas en el ensayo de DSC, se pueden relacionar con las tres primeras caídas en el peso del polímero, pues las temperaturas son prácticamente las mismas (155,91°C; 194,58°C y 217,93°C respectivamente). La última pérdida de peso está a muy altas temperaturas y no es interesante para el objetivo de este trabajo (289,39°C).

Se observa un estrechamiento del intervalo de descomposición ( $\Delta T$ ) del bicarbonato en este agente espumante respecto a la forma que presentaba cuando el bicarbonato se encuentra en estado puro.

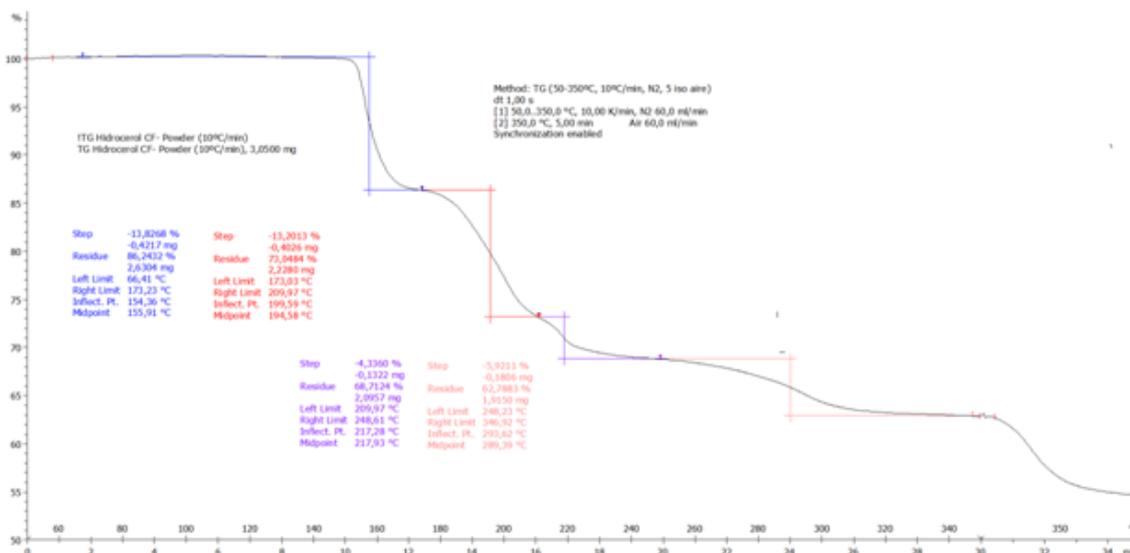


Fig. 31. Ensayo de TGA del Hydrocerol® CF-Powder.

El otro producto del que se dispone es Hydrocerol® BIH40. Su disposición es en masterbatch. Al igual que el producto anterior se ha caracterizado utilizando DSC y TGA.

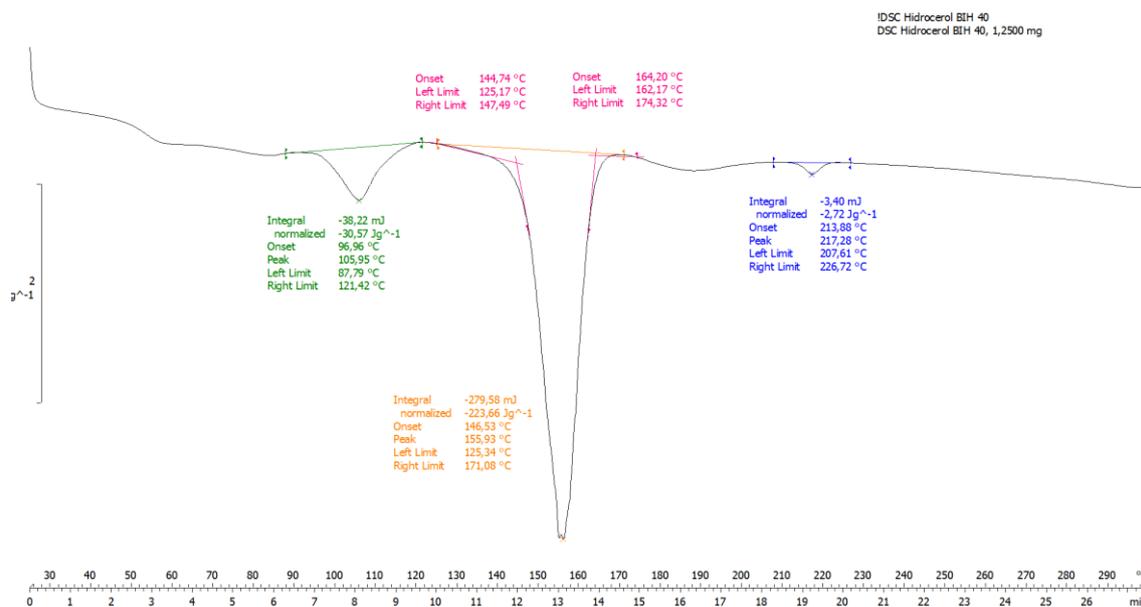


Fig. 32. Ensayo de DSC del Hydrocerol® BIH40

El primer pico que se observa a los 105,95°C corresponde a la fusión del polímero que encapsula el agente espumante en el masterbatch. Por su temperatura de fundido (105,95°C), puede ser polietileno de baja densidad.

El segundo pico se debe a la descomposición del bicarbonato sódico, la temperatura de descomposición que se alcanza es 155,93°C. La última descomposición es debida al citrato, pues está en torno a 217,28°C. Es importante señalar que el pico del bicarbonato ha perdido la forma redondeada que presentaba en su composición pura y se ha estrechado.

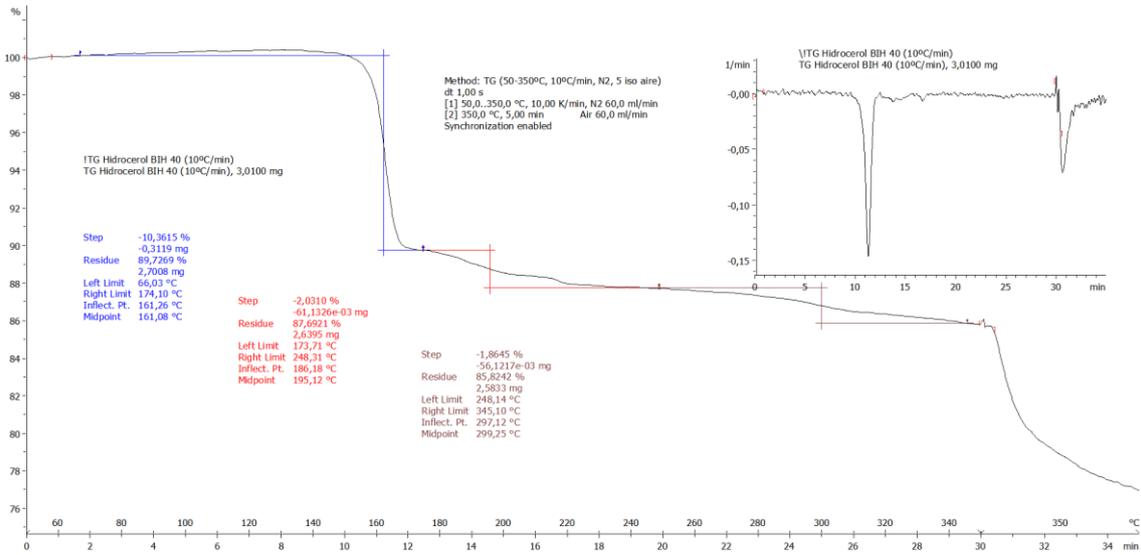


Fig. 33. Ensayo de TGA del Hydrocerol® BIH40

En el TGA se observa que la fusión del polietileno no produce señal en TGA, hecho que si sucede con la descomposición del bicarbonato y la del citrato. Sin embargo las caídas no rebajan el residuo del Hydrocerol®, posiblemente por el polietileno, que desde la caída debida al citrato va degradándose, haciendo que el compuesto vaya perdiendo masa.



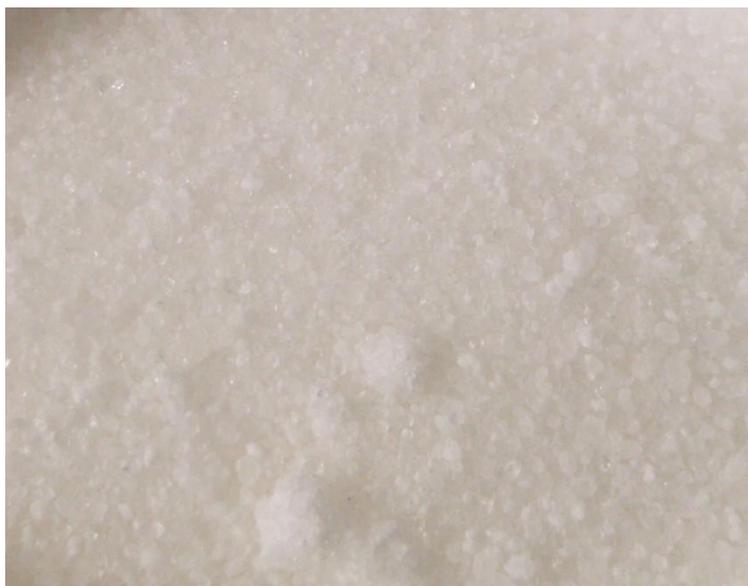
## 7. MEZCLA PARA LA OBTENCIÓN DE AGENTES ESPUMANTES

### 7.1 Mezclado físico y enumeración de las mezclas

Una vez que se dispone de todos los materiales anteriores y conocidas sus características básicas, se comienza la fase de producción de nuevos espumantes. Para ello se dispone de ácido cítrico, citrato de sodio y bicarbonato sódico. Lo que se intentará conseguir en esta primera fase es la obtención de distintas mezclas de estos componentes que se caracterizarán para posteriormente considerar cuales pueden servir como agentes espumantes y cuáles no. Aquellas mezclas que sean adecuadas se utilizarán como agentes espumantes en un proceso de espumado libre, las restantes formulaciones se desecharán.

El proceso será el siguiente:

1. Se obtendrán los materiales en estado polvo. El bicarbonato sódico y el citrato sódico usados están de esta forma en su formato comercial, pero el ácido cítrico forma pequeños granos duros (parecido a azúcar) (figura 34), lo cual evitaría una reacción satisfactoria, pues a menor tamaño de grano, mayor reactividad. Por lo tanto se usa un mortero de laboratorio y se muele.



*Fig. 34. Aspecto del ácido cítrico usado*

2. Se vierten las sustancias a mezclar en un recipiente. Para controlar la masa se usará una balanza de precisión ( $10^{-5}g$ ).
3. Una vez se tienen los compuestos en un recipiente, estos se mezclan en el molino descrito en apartados anteriores. El tiempo aproximado de mezclado es de  $\sim 55min$ .
4. El resultado del mezclado en el molino será el agente espumante final y para caracterizarlo se utilizará el DSC.

Las mezclas realizadas se recogen en las tablas que siguen. Además de la caracterización de los compuestos puros, se han estudiado mezclas bifásicas (bicarbonato/ácido cítrico y bicarbonato/citrato de sodio) y también se ha evaluado el comportamiento de una mezcla de tres componentes (tabla 7).

Tabla 5. Composición de los agentes espumantes basados en citrato sódico y en bicarbonato sódico en su primera fase (porcentaje en masa).

| NOMBRE      | CITRATO SÓDICO (porcentaje) | BICARBONATO SÓDICO (porcentaje) |
|-------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 10CIT-90BIC | 10%                         | 90%                             |
| 25CIT-75BIC | 25%                         | 75%                             |
| 50CIT-50BIC | 50%                         | 50%                             |
| 75CIT-25BIC | 75%                         | 25%                             |
| 90CIT-10BIC | 90%                         | 10%                             |

Tabla 6. Composición de los agentes espumantes basados en ácido cítrico y en bicarbonato sódico en su primera fase (porcentaje en masa).

| NOMBRE     | ÁCIDO CÍTRICO (porcentaje) | BICARBONATO SÓDICO (porcentaje) |
|------------|----------------------------|---------------------------------|
| 1AC-99BIC  | 1%                         | 99%                             |
| 5AC-95BIC  | 5%                         | 95%                             |
| 10AC-90BIC | 10%                        | 90%                             |
| 20AC-80BIC | 20%                        | 80%                             |
| 45AC-54BIC | 45,4%                      | 54,6%                           |
| 50AC-50BIC | 50%                        | 50%                             |
| 90AC-10BIC | 90%                        | 10%                             |

Tabla 7. Composición de los agentes espumantes basados en citrato sódico, citrato de sodio y en bicarbonato sódico en su primera fase (porcentaje en masa).

| NOMBRE           | ÁCIDO CÍTRICO | CITRATO DE SODIO | BICARBONATO SÓDICO |
|------------------|---------------|------------------|--------------------|
| 10AC-10CIT-80BIC | 10%           | 10%              | 80%                |

Tabla 8. Composición de los agentes espumantes basados en un solo componente puro en su primera fase (porcentaje en masa).

| NOMBRE | BICARBONATO SÓDICO |
|--------|--------------------|
| BIC    | 100%               |

| NOMBRE | CITRATO SÓDICO |
|--------|----------------|
| CIT    | 100%           |

Por supuesto las mezclas que solamente tienen un compuesto como componente no han sufrido el proceso de mezclado.

## **7.2 Mezclas compuestas por ácido cítrico y bicarbonato sódico**

Se obtienen las mezclas en las proporciones indicadas en la tabla 5. Los porcentajes escogidos atienden a la búsqueda de relaciones entre el porcentaje de citrato y las propiedades térmicas de las mezclas. El caso de 45AC-54BIC es la mezcla en proporciones esteoquimétricas; Lo primero que llama la atención es la tendencia de estos compuestos a aglomerarse y formar “grumos”. Esta cualidad irá en detrimento de la posterior dispersión en el polímero y de su reactividad.

Se realizan ensayos de DSC de las mezclas. Conviene tratar de forma diferenciada a las mezclas con un porcentaje mayor de 20% de ácido, debido a que la forma del pico, que da cuenta de la descomposición térmica del bicarbonato, no es parecida a las de menor porcentaje.

El resto de mezclas se presentan juntas (figura 35) para poder observar la evolución con el porcentaje de ácido cítrico y las curvas se comparan con las correspondientes al ácido cítrico puro y bicarbonato puro (BIC).

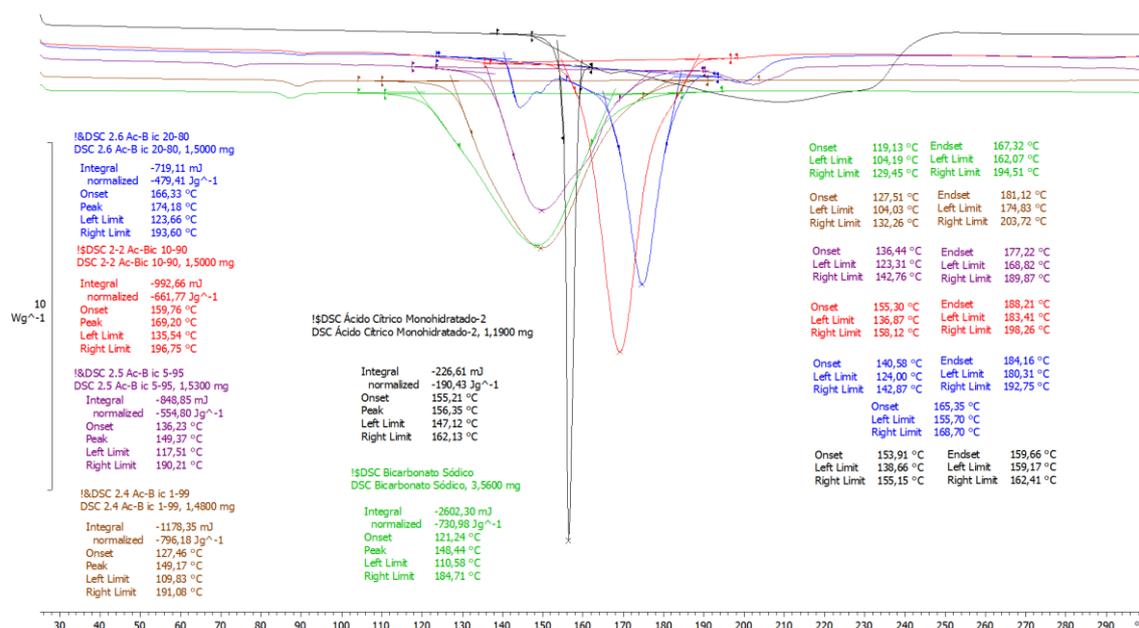


Fig. 35. Diferentes ensayos de DSC para mezclas de ácido cítrico y bicarbonato sódico

Verde: BIC,

Marrón: 1AC-99BIC,

Morado: 5AC-95BIC,

Rojo: 10AC-90BIC,

Azul: 20AC-80BIC

Negra: 100% Ácido cítrico

Cualitativamente, partiendo de mezcla BIC, que como se ha comentado tiene un intervalo de descomposición muy ancho, se observa cómo se va estrechando y moviéndose el punto de descomposición hacia temperaturas mayores, siendo incluso a partir de 10AC-90BIC la temperatura de descomposición de la mezcla más alta que la de los componentes primarios.

Cuantitativamente, los resultados obtenidos son los que se recogen en la tabla 9 y en la figura 37

Tabla 9. Datos de los ensayos de DSC de las diferentes mezclas de bicarbonato sódico y ácido cítrico.

| BICARBONATO (%) | ÁCIDO CÍTRICO (%) | TONSET/°C | TD/°C  | TENSET/°C | $\Delta T$ /°C | TONSET-TD/°C |
|-----------------|-------------------|-----------|--------|-----------|----------------|--------------|
| 100             | 0                 | 119,13    | 148,44 | 167,36    | 48,23          | 29,31        |
| 99              | 1                 | 127,51    | 149,17 | 181,12    | 53,61          | 21,66        |
| 95              | 5                 | 136,44    | 149,37 | 177,22    | 40,78          | 12,93        |
| 90              | 10                | 155,3     | 169,2  | 188,21    | 32,91          | 13,9         |
| 80              | 20                | 165,35    | 174,18 | 184,16    | 18,81          | 8,83         |
| 0               | 100               | 153,91    | 156,35 | 159,66    | 5,75           | 2,44         |

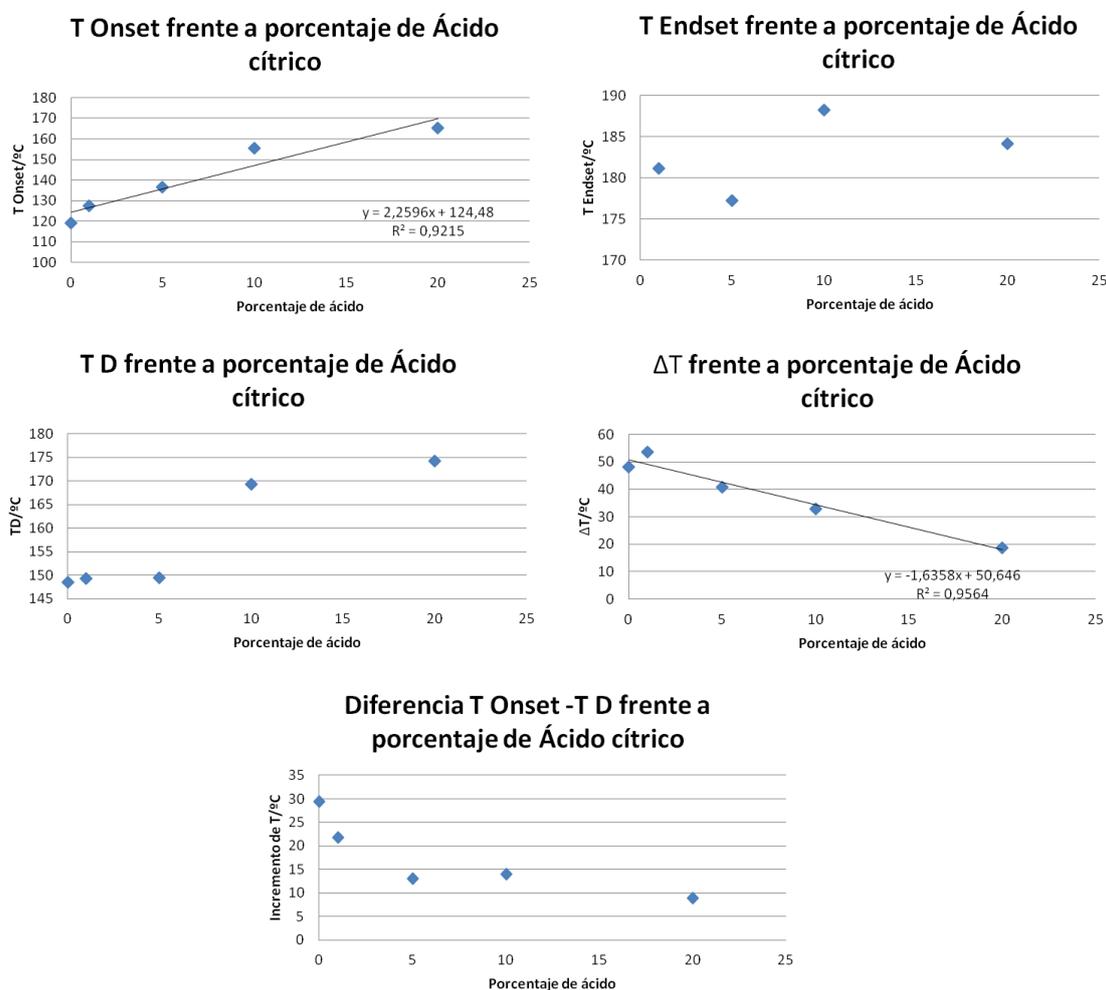


Fig. 37. T Onset, T endset, Temperatura de descomposición, Intervalo de descomposición y diferencia T onset-T d en las mezclas de ácido cítrico y bicarbonato sódico.

De los datos incluidos en la tabla 9 y de las gráficas de la figura 37 se puede concluir lo siguiente:

-T Onset frente a porcentaje de ácido cítrico: En esta representación podemos observar una tendencia lineal entre la temperatura de inicio de la reacción y el porcentaje de ácido cítrico en el intervalo estudiado. El coeficiente de correlación es  $R^2 = 0,9215$ , que es un buen ajuste, teniendo en cuenta que se trata de datos experimentales, es un resultado interesante desde el punto de vista práctico, pues se podría elegir el comienzo de la reacción variando los distintos porcentajes de ácido.

-T Endset frente a porcentaje de ácido cítrico: Se mantiene aproximadamente constante, en un intervalo entre 167,36°C y 188,21°C. Dentro de la poca variación de las medidas, no se observa un patrón claro ni es ajustable a una función de tipo lineal.

-Temperatura de descomposición frente a porcentaje de ácido cítrico: Este parámetro exhibe una temperatura constante entre el 0% y el 5% de ácido cítrico. Esto puede ser útil, pues significa que para esos porcentajes mientras se estrecha el intervalo de descomposición, la temperatura de descomposición sigue siendo la misma.

-Intervalo de descomposición frente a porcentaje de ácido cítrico ( $\Delta T$ ): Es esperado que de la resta entre un valor cuasi constante y una función lineal de pendiente positiva obtengamos una tendencia lineal, de pendiente negativa. En este caso el ajuste es mejor, pues  $R^2 = 0,9631$ , y viene a confirmar el hecho de la reducción del intervalo de descomposición con el incremento de ácido cítrico en la mezcla. Este resultado es interesante ya que se demuestra la utilidad de incluir ácido cítrico en espumantes basados en bicarbonato.

-Intervalo T onset – Td frente a porcentaje de ácido cítrico: Este parámetro muestra cual es el intervalo de temperaturas entre el inicio de la descomposición y la máxima intensidad del proceso. Se extrae como conclusión que hasta el 5% va disminuyendo, hasta que se hace constante para el resto de valores. Esto es consecuencia de que la temperatura de inicio aumenta para todos los valores linealmente y la temperatura de descomposición es constante para los valores situados entre 0% y 5%.

En cuanto a las entalpías de descomposición de las distintas mezclas no se ha encontrado una relación consistente en los valores obtenidos con los porcentajes de cada uno de los compuestos incluidos en la mezcla.

Tabla 10. Entalpía normalizada para diferentes mezclas de ácido cítrico y bicarbonato

| BICARBONATO (%) | ÁCIDO CÍTRICO (%) | ENTALPÍA NORMALIZADA/(J/g) |
|-----------------|-------------------|----------------------------|
| 100             | 0                 | -730,98                    |
| 99              | 1                 | -796,18                    |
| 95              | 5                 | -554,8                     |
| 90              | 10                | -661,77                    |

A continuación se describen los resultados obtenidos por las mezclas que contienen un porcentaje de ácido cítrico mayor que 20%. Se estudian aparte debido a que la forma del pico no es asimilable a los casos anteriores. El caso 20AC-80BIC ya presenta una disposición atípica respecto a los de más bajo porcentaje, pues la forma del pico, especialmente de su parte

izquierda de pendiente ascendente no es un comportamiento como los anteriormente vistos, con curvatura más regular. Sin embargo lo incluimos también, pues el pico, dentro de lo que cabe, está bien definido. Se puede observar también que la línea base sufre irregularidades. A partir del 10% de contenido de ácido cítrico se pierde la linealidad en la relación  $\Delta T$ -% Ácido.

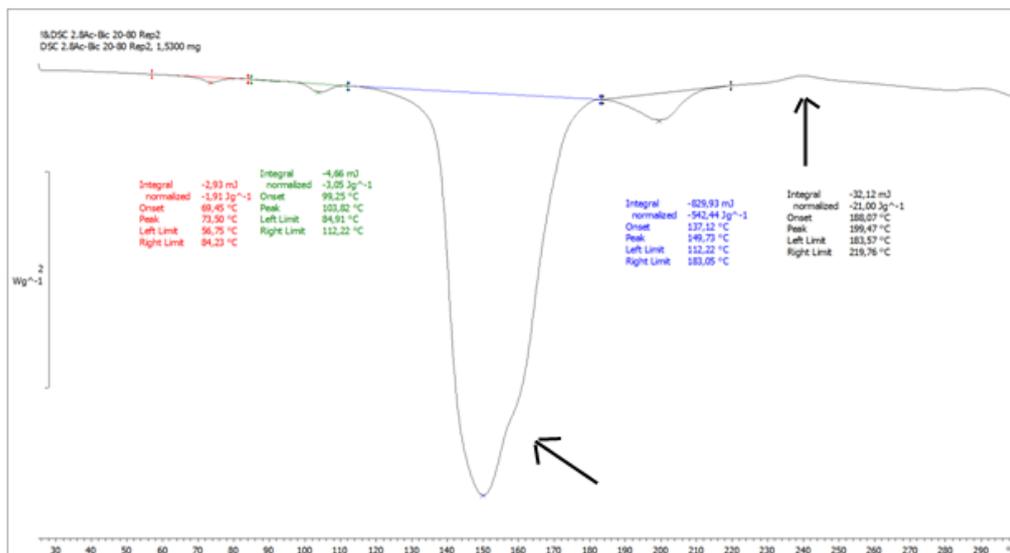


Fig. 38. Ensayo de DSC de la mezcla 20AC-80BIC

Esto no era lo esperado y se observa que el fenómeno va acrecentándose para porcentajes superiores de ácido cítrico como se ve en la siguiente figura (mezcla 45AC-54BIC). No se ha podido identificar a que tipo de reacción corresponden cada una de las señales que se observan.

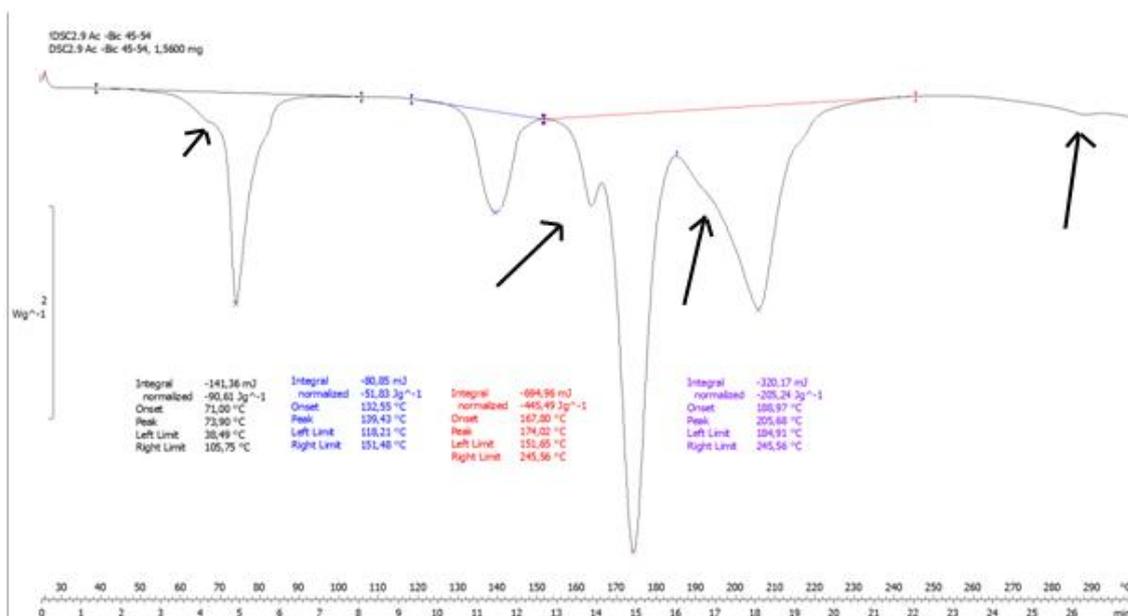


Fig. 39. Ensayo de DSC de la mezcla 45AC-54BIC (esteoquímica).

Otro problema al que nos enfrentamos en este tipo de espumantes es el posible daño que pueda causar el ácido cítrico sobre el acero con el que están fabricados los instrumentos de procesado (como por ejemplo la extrusora). Una línea de investigación a continuar de este trabajo sería la utilización de distintos componentes que protejan el acero del equipamiento y poder probar estos agentes espumantes en un proceso de espumado por extrusión directa.

Por las dos razones expuestas previamente (más la aglomeración de los compuestos) es por los que se desecha la idea de continuar durante el desarrollo de este trabajo utilizando un espumante basado en mezclas de ácido cítrico y bicarbonato. Sin embargo se tiene constancia de que el ácido cítrico es usado para la fabricación de agentes espumantes de referencia, con aditivos que evitan todos los inconvenientes anteriores [4].

### 7.3 Mezclas compuestas por citrato de sodio y bicarbonato sódico

Los siguientes agentes espumantes producidos son aquellas basados en mezclas de citrato de sodio con bicarbonato sódico. Se preparan de forma similar a las mezclas de ácido cítrico y bicarbonato sódico. El comportamiento de estas mezclas conserva la linealidad a elevados porcentajes de citrato, de ahí que se haya realizado un barrido mayor que en el caso de las mezclas ácido-bicarbonato. Una diferencia con los compuestos basados en ácido cítrico es que no se aglomeran. El bicarbonato y el citrato sódico tienen un tamaño de grano muy fino y no se aglomeran con el paso del tiempo, o por lo menos, no lo hacen con tanta intensidad como el ácido cítrico. Se incorpora la mezcla 10AC-10CIT-80BIC, pues podría ser interesante la comparación con un compuesto ternario.

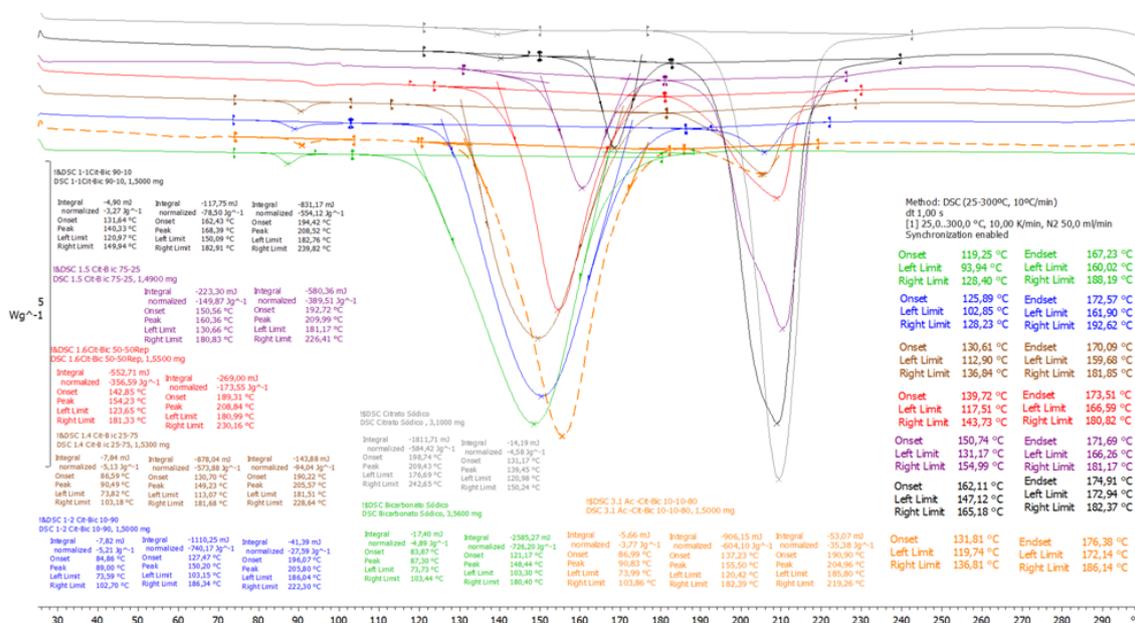


Fig. 40. Diferentes ensayos de DSC para mezclas de citrato de sodio y bicarbonato sódico

Verde: BIC

Azul: 10CIT-90BIC

*Naranja: 10AC-10CIT-80BIC*

*Marrón: 25CIT-75BIC*

*Rojo: 50CIT-50BIC*

*Morado: 75CIT-25BIC*

*Negra: 90CIT-10BIC*

*Gris: CIT*

En los DSC se observa la presencia de dos reacciones, una en torno a 148,44°C debida a la descomposición del bicarbonato y otra a 209,43°C debida a la descomposición del citrato. Se centrará la toma de medidas en la descomposición del bicarbonato principalmente, pues es el componente que proporciona mayor cantidad de gas y cuyo comportamiento es el que se intenta optimizar.

*Tabla 11. Datos de los ensayos de DSC de las diferentes mezclas de citrato sódico y bicarbonato sódico*

| <b>BICARBONATO (%)</b> | <b>CITRATO SÓDICO (%)</b> | <b>TONSET/°C</b> | <b>TD/°C</b> | <b>TENSET/°C</b> | <b><math>\Delta T/°C</math></b> | <b>TONSET-TD/°C</b> |
|------------------------|---------------------------|------------------|--------------|------------------|---------------------------------|---------------------|
| 100                    | 0                         | 119,25           | 148,44       | 167,23           | 47,98                           | 29,19               |
| 90                     | 10                        | 125,89           | 150,2        | 172,57           | 46,68                           | 24,31               |
| 75                     | 25                        | 130,61           | 149,23       | 170,09           | 39,48                           | 18,62               |
| 50                     | 50                        | 139,72           | 154,23       | 173,51           | 33,79                           | 14,51               |
| 25                     | 75                        | 150,74           | 160,36       | 171,69           | 20,95                           | 9,62                |
| 10                     | 90                        | 162,11           | 168,39       | 174,91           | 12,8                            | 6,28                |

No obstante, se recuerdan los datos de la descomposición del citrato (tabla 12), pues sería interesante observar si el citrato sódico puro puede servir como agente espumante.

*Tabla 12. Datos del ensayo de DSC de citrato sódico*

| <b>BICARBONATO (%)</b> | <b>CITRATO SÓDICO (%)</b> | <b>TONSET/°C</b> | <b>TD/°C</b> | <b>TENSET/°C</b> | <b><math>\Delta T/°C</math></b> | <b>TONSET-TD/°C</b> |
|------------------------|---------------------------|------------------|--------------|------------------|---------------------------------|---------------------|
| 0                      | 100                       | 196,14           | 209,43       | 218,33           | 22,19                           | 13,29               |

Se procede al análisis de los datos obtenidos y que se han incluido en la tabla 11 y en la figura 41:

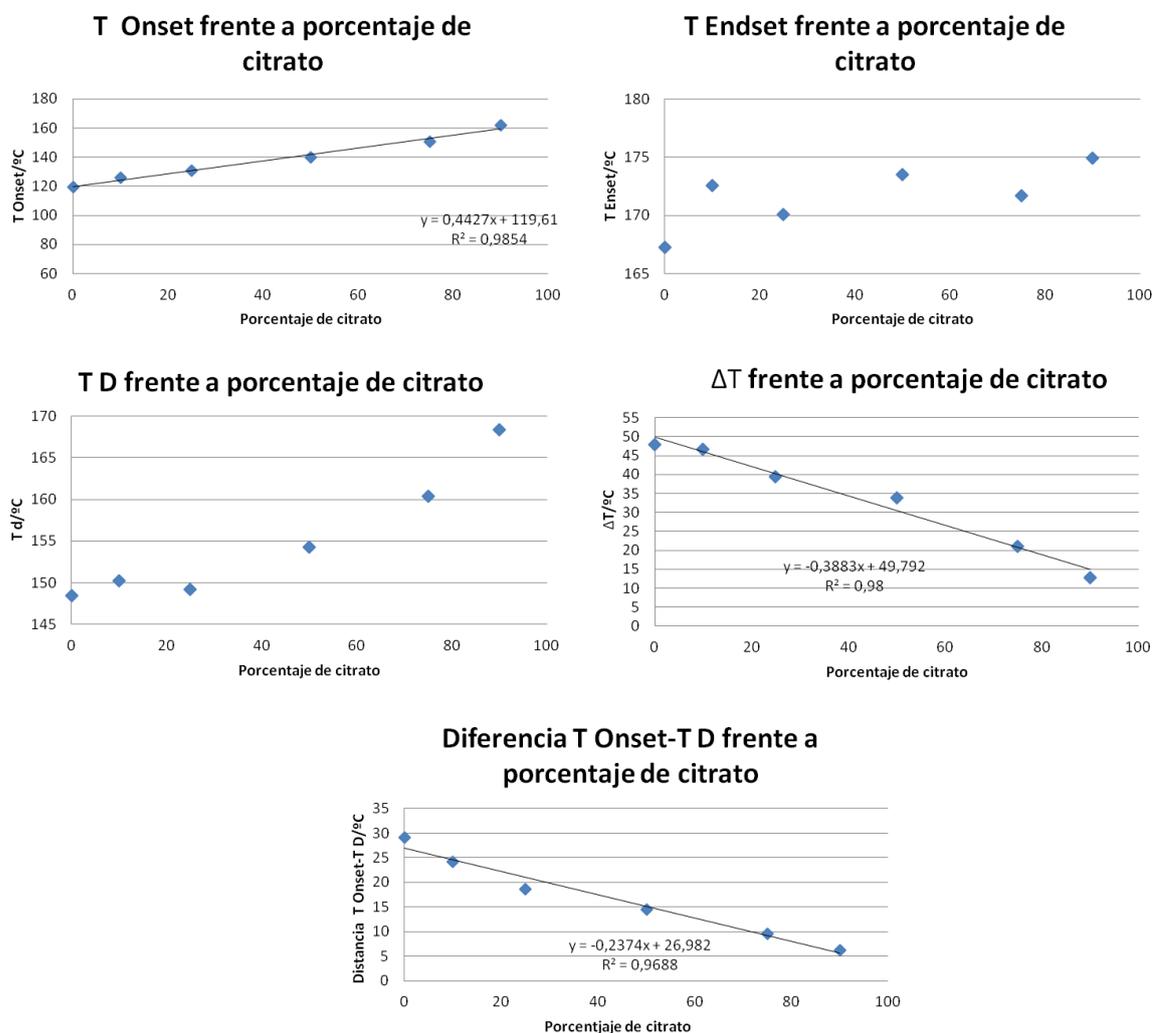


Fig.41 .T Onset, T endset, Temperatura de descomposición, Intervalo de reacción y diferencia T onset-T d en las mezclas de citrato de sodio y bicarbonato sódico.

-T Onset frente a porcentaje de citrato de sodio: Se vuelve a producir el mismo fenómeno que con el ácido cítrico, el inicio de la reacción aumenta linealmente con la proporción de citrato. El coeficiente de correlación es  $R^2 = 0,9854$ , un ajuste casi perfecto, mucho mejor que el de los compuestos de ácido y sobre un dominio cinco veces mayor. Este resultado es uno de los más interesantes obtenidos en el trabajo. Esta relación lineal entre la temperatura a la que comienza a producirse la reacción y el porcentaje de citrato permitiría diseñar espumantes a medida en función del polímero que se desea espumar.

-T Endset frente a porcentaje de citrato sódico: Se mantiene bastante constante, en un intervalo entre 167,23°C y 174,91°C, sin tendencia definida.

-Temperatura de descomposición frente a porcentaje de citrato de sodio: Se produce el mismo periodo de temperatura de descomposición constante que en el ácido (misma temperatura de descomposición para porcentajes crecientes de citrato), pero en este caso es desde el 0% hasta el 20%.

-Intervalo de descomposición frente a porcentaje de citrato sódico: Como ya ocurría con el ácido cítrico, al ser el T endset constante, la resta con la T onset creciente nos da una tendencia lineal descendente con  $R^2 = 0,98$ .

-Intervalo T onset – Td frente a porcentaje de citrato sodio: La tendencia es una bajada lineal (pues Td es constante) hasta el 20% y luego la recta va adquiriendo menor pendiente puesto que T onset empieza a aumentar, curvándose muy ligeramente hacia el final. No obstante, la gráfica resultante ajusta muy bien con una recta de pendiente negativa y  $R^2 = 0,9688$ .

En este caso, si se analizan las entropías normalizadas ( $\frac{\Delta H}{m}$ ) intercambiadas durante los procesos de descomposición del bicarbonato y el citrato se puede concluir cierta información interesante.

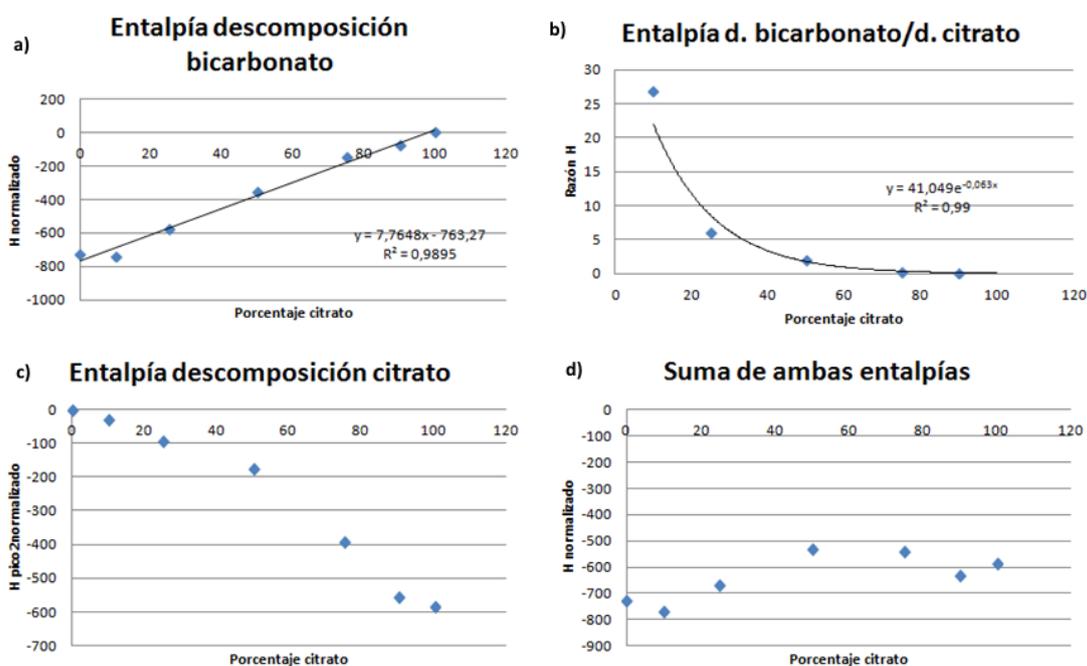


Fig.42. Incremento de la entalpía normalizada en las descomposiciones del bicarbonato y del citrato del ensayo de DSC de las mezclas de citrato de sodio y bicarbonato sódico. Se adjuntan también la razón y la suma de estas entalpías de reacción.

Lo primero que se observa es lo esperable: las entalpías son negativas, lo cual indica que la muestra absorbe calor y por lo tanto es endotérmica tanto la descomposición del bicarbonato como la del citrato (como se puede apreciar en los puntos 0% y 100%). El proceso de descomposición del bicarbonato reduce su entalpía (en valores absolutos) linealmente con la cantidad de citrato de la muestra, como se recoge en la gráfica a) de la figura 42. El proceso contrario ocurre con la descomposición del citrato, la entalpía intercambiada tiende hacia

valores cada vez más negativos con el porcentaje de citrato, aunque la tendencia no es exactamente lineal. Esto se recoge en la gráfica c) de la figura 42.

Un dato interesante y que puede ser útil es la suma de las entalpías intercambiadas durante la descomposición de ambos compuestos, que se recoge en la gráfica d) de la figura 42. Primero se observa que la entalpía para bajos porcentajes de citrato es mayor (en valores absolutos) que para altos porcentajes de este componente. Esto es debido a que, como se puede ver en las gráficas de cada pico compuesto el calor absorbido por el bicarbonato es más alto que el absorbido por el citrato. Otra peculiaridad observada es que para porcentajes intermedios la suma es menor (en valores absolutos) pareciendo la curva una especie de U invertida. Esto puede deberse a que ambos compuestos reaccionan, transformándose en subproductos. Se desconoce si esa reacción es exotérmica o endotérmica (la reacción ácido-bicarbonato es endotérmica, no se han podido encontrar datos tabulados para el citrato de su entalpía de formación) pero sea cual fuera el proceso, los productos que reaccionan y se transforman en la generación de estos subproductos ya no se descompondrán térmicamente, que es un proceso que requiere mucha energía y probablemente más que la que absorba la otra reacción “parásita”.

Como dato curioso, si se calcula la razón entre las entropías intercambiadas durante la descomposiciones encontramos una relación exponencial, que ajusta con un  $R^2 = 0,98$  (Gráfica b) de la figura 42).

Por último, se estudia brevemente el comportamiento de la mezcla 10AC-10CIT-80BIC en la figura 40. Se extrae como conclusión que existe una relación de sinergia entre el citrato y el ácido cítrico, pues la temperatura de descomposición está desplazada hacia temperaturas más altas que en la mezcla 25CIT-75BIC, que en principio debería tener mayor temperatura de descomposición por tener mayor porcentaje de citrato (si siguiese las tendencias de la figura 41).

Una de las desventajas principales a la hora de escoger el citrato es la poca bibliografía que existe sobre él y que es un impedimento a la hora de inferir información como en el caso anterior.

Sin embargo, el aspecto físico de las mezclas es mucho mejor que el que presentaban las mezclas con ácido cítrico. El tamaño de grano del citrato es bastante pequeño y se mezcla fácilmente con el bicarbonato (que tiene un tamaño un poco más fino), confiriendo al color blanquecino del bicarbonato un toque anaranjado. Se pueden llegar a aglomerar tras unos días pero nunca alcanza el aspecto grumoso de las mezclas con ácido.

Es por esto por lo que se escogerá las mezclas de citrato de sodio para la espumación del polímero elegido. Se elegirán equidistantes en porcentajes, por ejemplo, 25CIT-75BIC, 50CIT-50BIC y 25CIT-75BIC.

Para comparar, se utilizarán también los compuestos puros con los que se han realizado las mezclas. En el caso del bicarbonato, dado que lo que se busca es variar su comportamiento es necesario comparar lo obtenido con las capacidades del compuesto puro. Por otro lado, en el caso del citrato, además de servir como comparación con sus mezclas para contraponer con el

bicarbonato, se podrá experimentar con su temperatura de descomposición y comprobar si es viable como agente espumante de alta temperatura por sí mismo.

Por último, el comportamiento de las mezclas elegidas se comparará con el de un compuesto de referencia. Se ha escogido Hydrocerol® CF-Powder por ser del que se dispone en estado polvo.



## 8. APLICACIÓN DE LOS AGENTES ESPUMANTES

### 8.1 Fabricación de precursores sólidos y espumado de los mismos mediante espumado libre

Se dispone de las siguientes mezclas (en porcentaje en masa):

Tabla 13. Mezclas disponibles para espumado.

| NOMBRE      | BICARBONATO SÓDICO (%) | CITRATO SÓDICO (%) |
|-------------|------------------------|--------------------|
| BIC         | 100%                   | 0%                 |
| CIT25-BIC75 | 75%                    | 25%                |
| CIT50-BIC50 | 50%                    | 50%                |
| CIT75-BIC25 | 25%                    | 75%                |
| CIT         | 0%                     | 100%               |

| HYDROCEROL® CF-POWDER |
|-----------------------|
| 100%                  |

El proceso para crear los precursores sólidos será el siguiente:

Primero se realizará una mezcla polímero-agente espumante. El porcentaje de espumante en masa sobre el de polímero será de un 2%, por las causas que se esgrimieron en la introducción teórica y se ve en la figura 5: para valores mayores del 2% de espumante la densidad se vuelve constante. El polímero será LDPE y estará en forma de granza. Se escoge un molde que permite realizar cuatro precursores simultáneamente. Cada uno de los moldes es cilíndrico y tiene un volumen de  $40,85\text{cm}^3$ . Sabiendo el volumen del molde, se halla la densidad de la mezcla (usando la regla de las mezclas), conocidas las densidades de sus componentes:

Tabla 14. Densidades de los distintos componentes.

| COMPONENTE         | DENSIDAD/(g cm <sup>-3</sup> ) |
|--------------------|--------------------------------|
| LDPE               | 0,92                           |
| BICARBONATO SÓDICO | 2,20                           |
| CITRATO DE SODIO   | 1,67                           |

Llegando a que las mezclas tendrán la siguiente densidad teórica:

Tabla 15. Densidad de las distintas mezclas más polietileno

| BICARBONATO SÓDICO (porcentaje) | CITRATO SÓDICO (porcentaje) | DENSIDAD/(g cm <sup>-3</sup> ) |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 100%                            | 0%                          | 0,945                          |
| 75%                             | 25%                         | 0,942                          |
| 50%                             | 50%                         | 0,94                           |
| 25%                             | 75%                         | 0,937                          |
| 0%                              | 100                         | 0,935                          |

Y esta densidad es multiplicada por el volumen consiguiendo la masa total del precursor (a la que se sumará un gramo de más, para conseguir un grado correcto de densificación en el precursor y que no haya porosidad interna). Aplicando los porcentajes (98% de polietileno y 2% de agente espumante) se obtiene la cantidad de masa de cada componente a mezclar. La cantidad de polímero necesaria en cada caso está alrededor de los 38,5g y de espumante 0,79g.

Se introduce en el mezclador el polímero granulado y el agente espumante. Una vez mezclado durante aproximadamente 1 hora, se extrae y se vierte sobre el molde anteriormente descrito.

El método de prensado será 5 minutos sin presión con el plato caliente a 125°C, 2 minutos con una presión de 2500kg en ese mismo plato con la misma temperatura y luego un enfriamiento en los platos fríos bajo una presión de 20000kg.

La obtención de los primeros precursores mediante este método indica que se debe usar un componente que mejore la dispersión y permita adherir el espumante al polímero, pues el espumante se decanta a la parte inferior durante el mezclado, logrando una dispersión muy pobre de modo que es posible observar todo el espumante aglomerado en una zona del precursor. Los precursores así obtenidos no son válidos para las pruebas de espumado, y hace necesario buscar una alternativa al proceso de mezcla.



*Fig.43. Precursor en el que espumante no se ha dispersado correctamente.*

La solución que se ha encontrado es la de utilizar un aceite que permita adherir el polvo del agente espumante a la grana de polímero. Para este fin se ha utilizado el aceite de ricino mencionado previamente. La proporción entre el aceite de ricino y el espumante en polvo usado será de 1g de aceite de ricino por cada 4 de espumante. Es decir, suponiendo el agente espumante como una mezcla de aceite por un lado y el polvo compuesto por citrato y bicarbonato, el aceite sería el 20% del total de ese agente espumante, frente al 80% del polvo.

Lo cual supone aproximadamente 0,19g de aceite conservando las masas anteriores de los otros componentes.

Se vierte el aceite junto al polietileno con una jeringuilla y se mezclan solamente estos dos componentes durante aproximadamente 30 minutos. Pasado este tiempo se añade la mezcla de bicarbonato y citrato y se continúa mezclando durante aproximadamente 40 minutos. Se repite el mismo proceso anterior con la prensa y se obtienen los precursores, esta vez con buen aspecto en lo que a la dispersión se refiere, pero con menor cohesión interna pues parece que el aceite ha impedido que en algunos casos los gránulos de polímero no cohesionen con los de alrededor. Es decir, que en vez de presentar una composición homogénea se detectan zonas con los granos bien limitados. Esto podría ser un problema como se verá más adelante.

Se obtendrán ocho precursores de cada tipo de mezcla (incluyendo el Hydrocerol® serán 48 precursores en total). Antes de comenzar el espumado se halla la densidad de los precursores, pues sería posible que hubiera espumado por la temperatura de las prensas (aunque es bastante improbable, pues ninguno de nuestros componentes se descompone a 125°C). En nuestro caso la densidad de todos los precursores está en torno a  $\sim 0,935 \frac{g}{cm^3}$ .

La obtención de los materiales celulares a partir de los precursores consistirá en su introducción en el horno, que estará a una temperatura elevada que hará que el polímero funda, el agente espumante se descomponga y el material espume. Se fijarán como temperaturas para el horno 180°C y 210°C. La primera temperatura se escoge por ser superior a T endset de la descomposición de la fase bicarbonato incluida en las mezclas anteriores, y que garantizará que el bicarbonato genere todo el gas. La temperatura de 210°C es escogida por el mismo motivo pero para el citrato.

Tras varias pruebas previas, se escogen como tiempo de permanencia dentro del horno los tiempos de 14', 16', 18' y 20' para una temperatura de 180°C y los tiempos de 9', 11', 17' y 21' para una temperatura de 210°C, como se indica en la tabla 16.

*Tabla 16. Tiempos de espumado para cada temperatura.*

| <b>180°C</b> | <b>210°C</b> |
|--------------|--------------|
| 14'          | 9'           |
| 16'          | 11'          |
| 18'          | 17'          |
| 20'          | 21'          |

Los precursores se introducen en el horno y se mantiene los tiempos estipulados. Cuando se cumple el tiempo se extraen y se dejan enfriar lentamente hasta que alcanzar la temperatura ambiente.

A continuación se muestra el aspecto de las espumas extraídas del horno una vez enfriadas. La descomposición del citrato proporciona un color anaranjado, que se observa con mayor intensidad en los materiales celulares resultantes del espumado a 210°C.

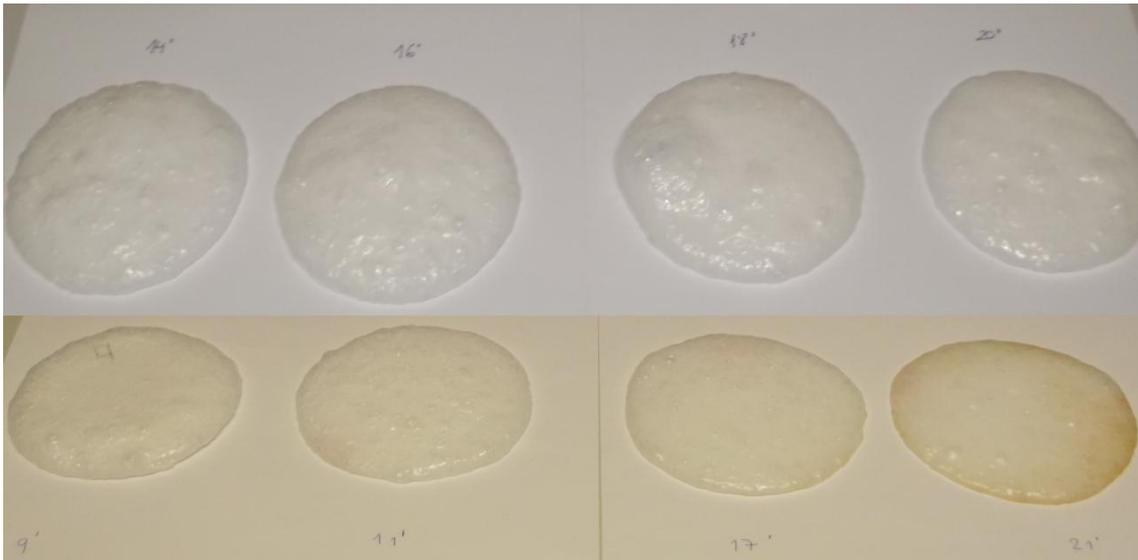


Fig. 44. Materiales celulares obtenidos con un agente espumante de la mezcla BIC a 180°C (parte superior) y 210°C (parte inferior) y a los tiempos determinados anteriormente, crecientes de izquierda a derecha.

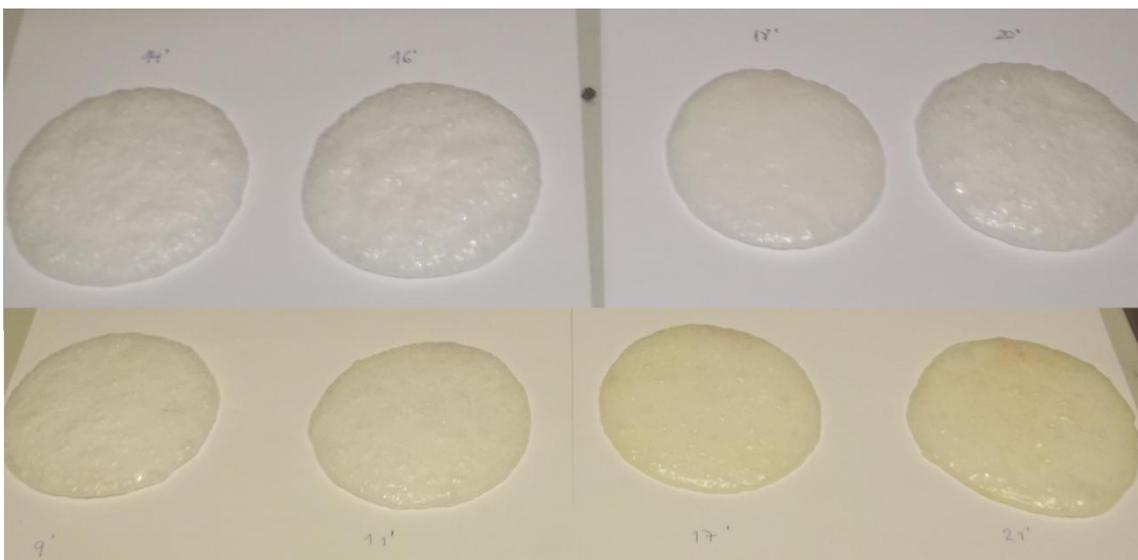
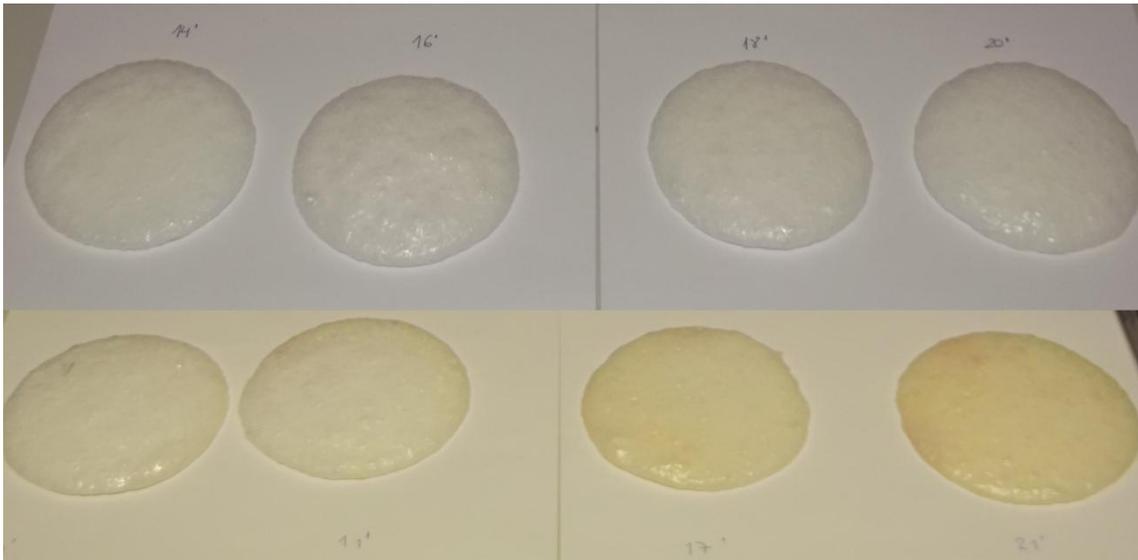
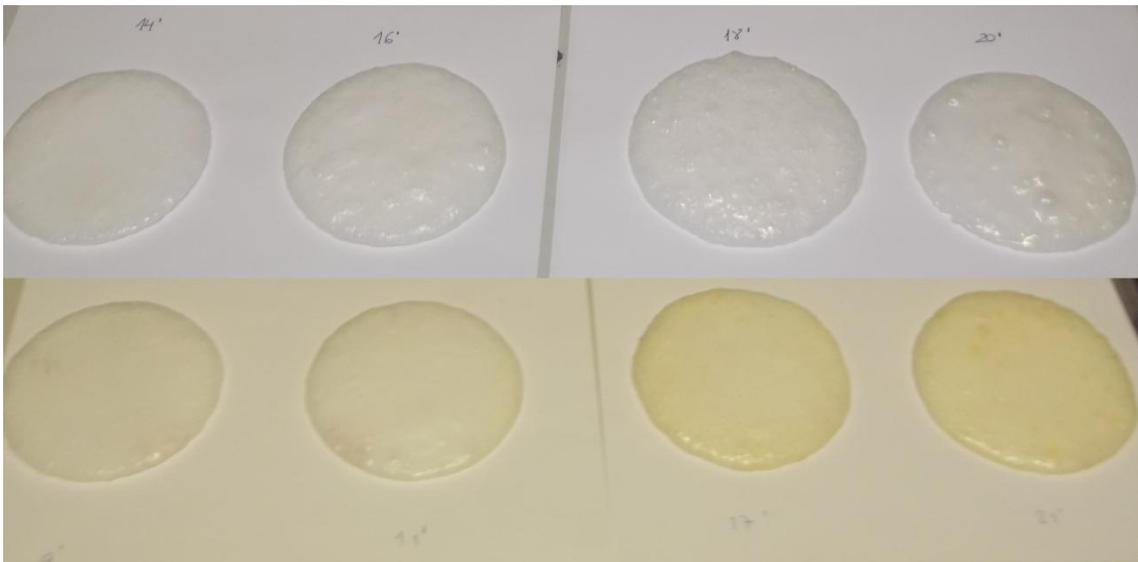


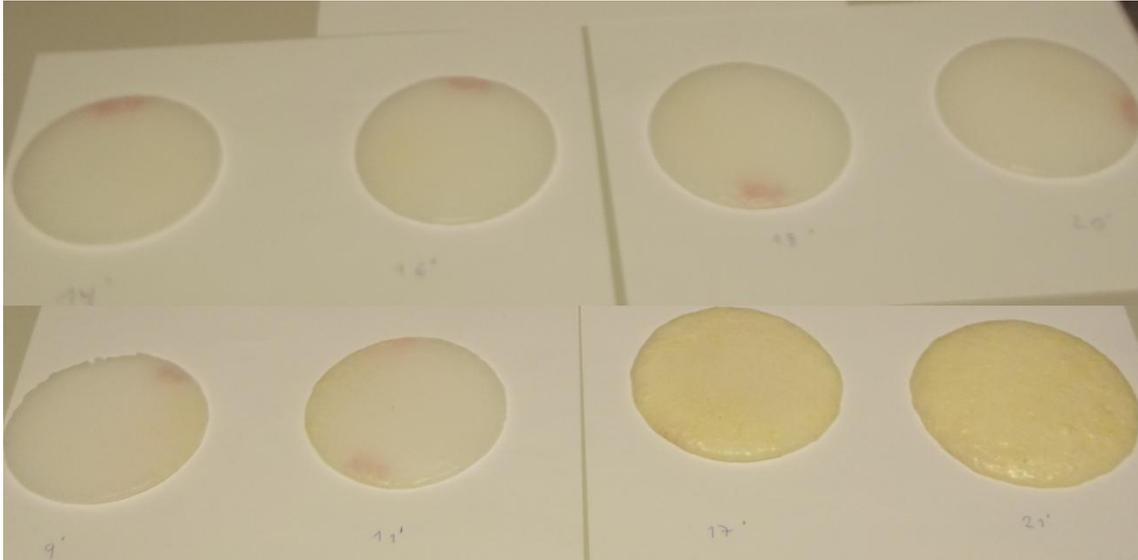
Fig. 45. Materiales celulares obtenidos con un agente espumante compuesto por la mezcla 25CIT-75BIC a 180°C (parte superior) y 210°C (parte inferior) y a los tiempos determinados anteriormente, crecientes de izquierda a derecha.



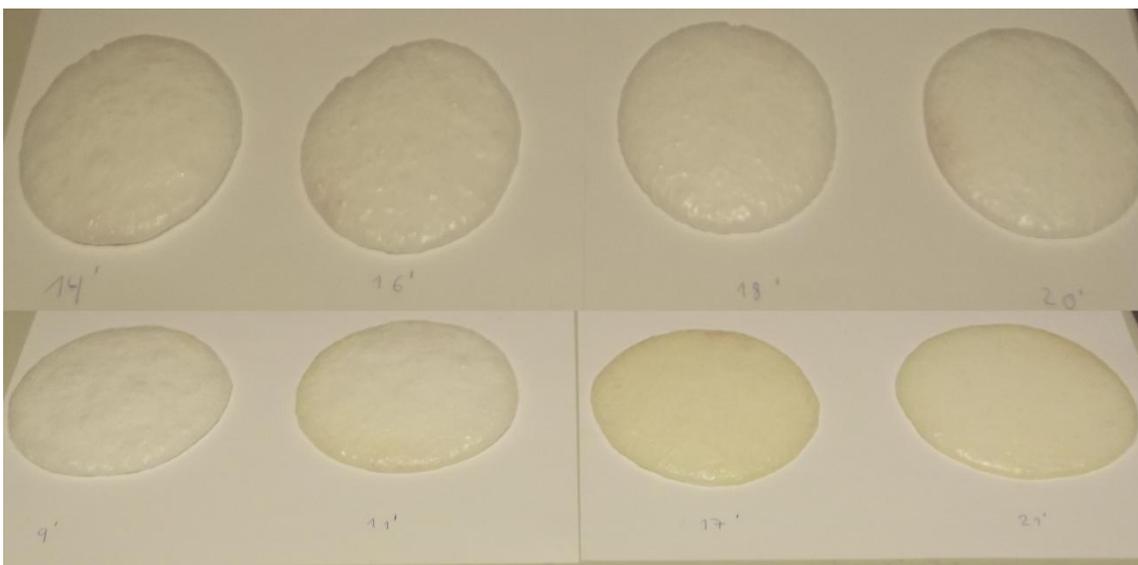
*Fig.46. Materiales celulares obtenidos con un agente espumante compuesto por la mezcla 50CIT-50BIC a 180°C (parte superior) y 210°C (parte inferior) y a los tiempos determinados anteriormente, crecientes de izquierda a derecha.*



*Fig.47. Materiales celulares obtenidos con un agente espumante compuesto por la mezcla 75CIT-25BIC a 180°C (parte superior) y 210°C (parte inferior) y a los tiempos determinados anteriormente, crecientes de izquierda a derecha.*



*Fig.48. Materiales celulares obtenidos con un agente espumante compuesto por la mezcla CIT a 180°C (parte superior) y 210°C (parte inferior) y a los tiempos determinados anteriormente, crecientes de izquierda a derecha.*



*Fig.49. Materiales celulares obtenidos con un agente espumante compuesto por Hydrocerol® CF-Powder a 180°C (parte superior) y 210°C (parte inferior) y a los tiempos determinados anteriormente, crecientes de izquierda a derecha.*

De cada material celular obtenido se extraen con una cortadora dos cilindros que se utilizarán para determinar la densidad, el grado de expansión y el porcentaje de celda abierta de los mismos.



Fig. 50. Muestra de material celular para ensayos y comparación con el tamaño de un bolígrafo.

## 8.2 Análisis de los materiales celulares obtenidos

Lo primero que se determina es la densidad de cada tipo de muestra espumada. Para ello se empleará el método geométrico, intentando idealizarlas como cilindros. Se miden las dimensiones y se pesan. Se miden dos muestras de cada tipo. La densidad absoluta es un dato importante, pero en materiales celulares se usa también como magnitud el grado de expansión, que como se mencionó en la introducción se calcula como:

$$\text{Grado de expansión} = \frac{\rho_{\text{sólido}}}{\rho_{\text{material celular}}}$$

El grado de expansión da cuenta de las veces que ha expandido el polímero sólido.

También se medirá el porcentaje de celda abierta usando un picnómetro de aire. Para ello se aplica la fórmula siguiente:

$$C = \frac{V_{\text{geom}} - V_{\text{pic}}}{V_{\text{geom}}(1 - \rho_{\text{rel}})}$$

Los resultados de estos ensayos se recogen en las figura 51 y 52.

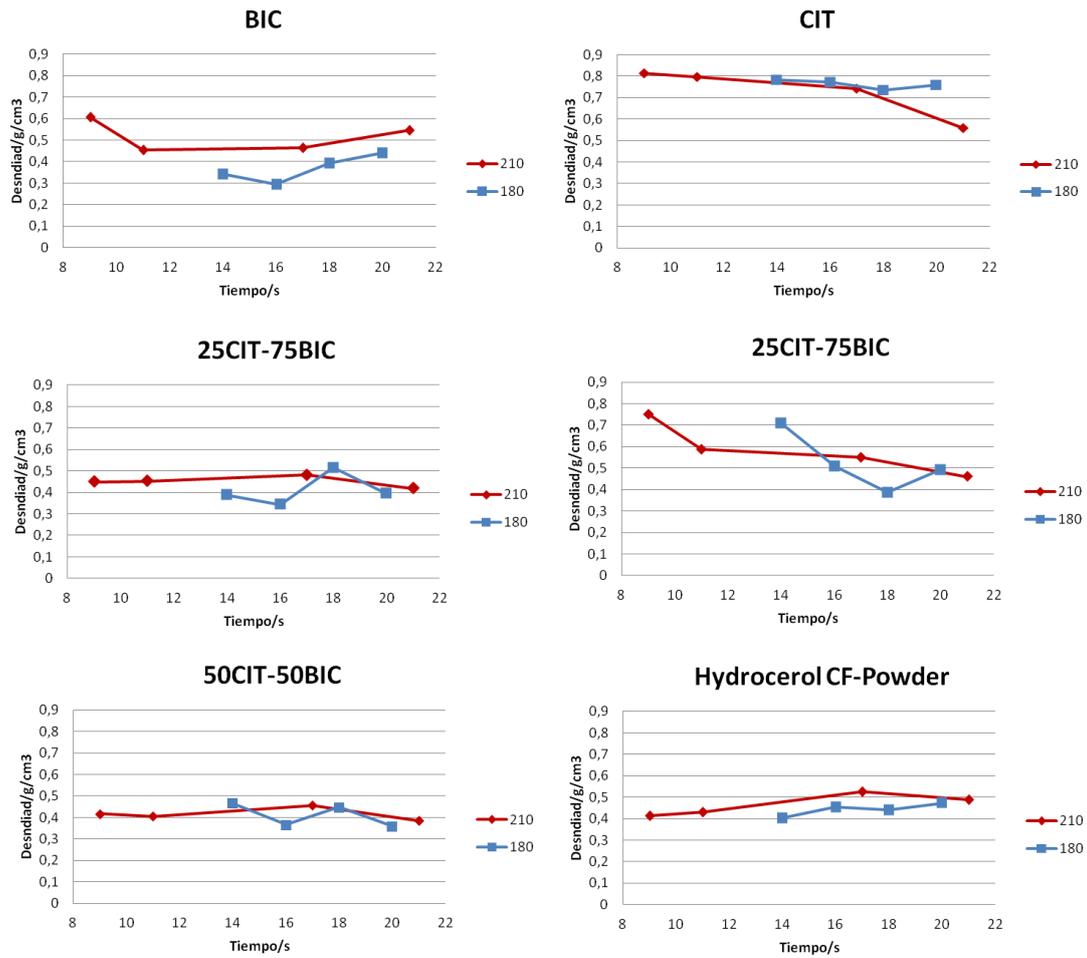


Fig. 51. Densidad de las muestras para las distintas mezclas en función de tiempo para 180°C y 210°C.

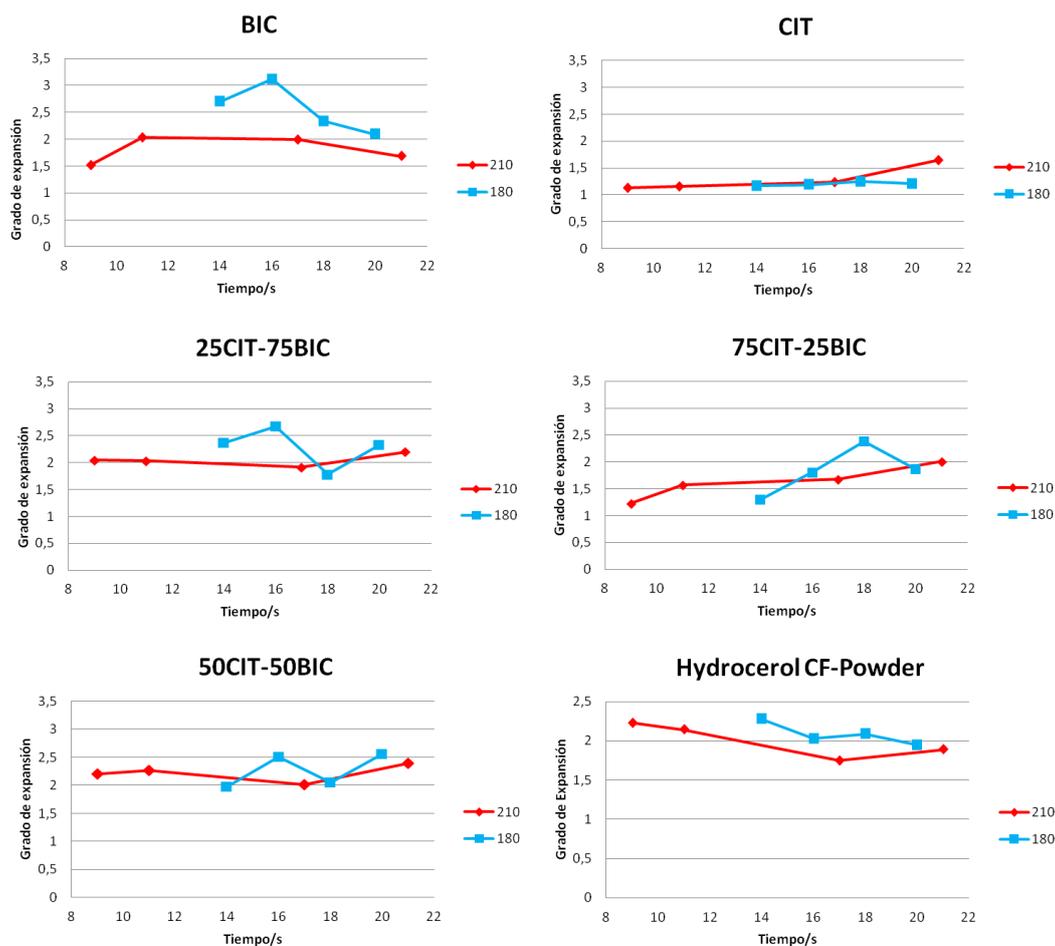


Fig. 52. Grado de expansión para las distintas mezclas en función de tiempo para 180°C y 210°C.

Si hay algo común para todos los compuestos es que los grados de expansión generalmente son mayores para la temperatura de 180°C que para la temperatura de 210°C, como se observa en la figura 52. Esto es debido a que a 210°C, el material está mucho más fluido, y esta fluidez hace más difícil la retención de gas en su interior.

Se pueden extraer las siguientes conclusiones observando las gráficas individualmente, comenzamos por las del bicarbonato puro:

-El agente espumante compuesto solamente de bicarbonato sódico espuma una vez que ha llegado a los 180°C (11 minutos a 210°C o 16 minutos a 180°C), tras lo cual colapsa su estructura aumentando su densidad. Se observa una mayor reducción de la densidad para 180°C, llegando a un mínimo de  $0,29 \frac{g}{cm^3}$ , como se observa en la figura 53 y se recoge la tabla 17).

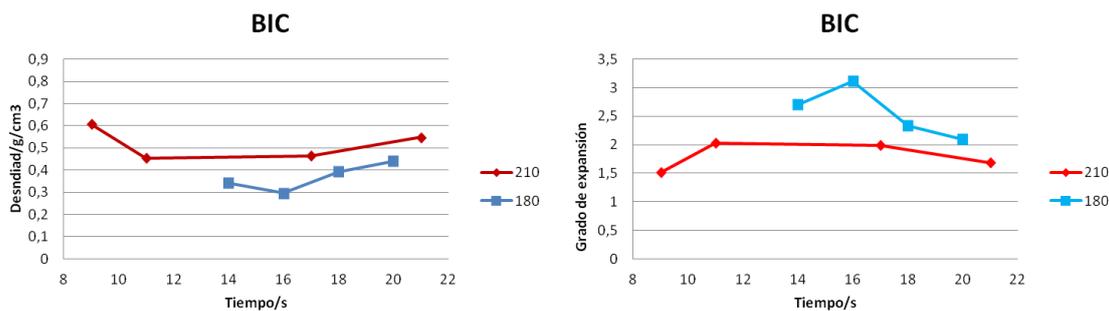


Fig. 53. Densidad y grado de expansión para el material espumado con la mezcla BIC en función de tiempo para 180°C y 210°C.

Para comprobar estos hechos, se contrasta con los resultados de celda abierta. En la gráfica de la fig. 54 se puede observar como para bajas densidades, el material tiene un porcentaje de celda abierta alto. Cuando el material colapsa, las celdas se cierran pues su estructura interna se desmorona, aumentando su densidad a la vez que disminuye el porcentaje de celda abierta.

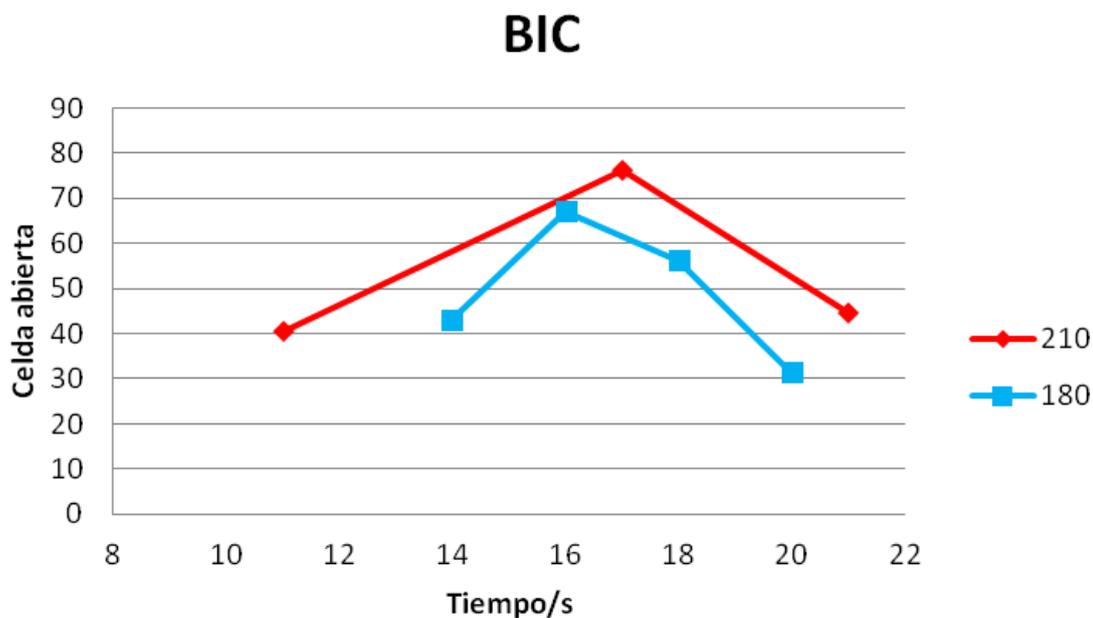


Fig. 54. Porcentaje de celda abierta para el material celular espumado con BIC.

Tabla 17. Punto con máximo grado de expansión para la mezcla de BIC.

|                     | GRADO DE EXPANSIÓN | DENSIDAD/ $\frac{g}{cm^3}$ | CELDA ABIERTA /% | TIEMPO/min | TEMPERATURA/°C |
|---------------------|--------------------|----------------------------|------------------|------------|----------------|
| <b>MÁXIMO GRADO</b> | 3,11               | 0,295                      | 66,98            | 16         | 180°C          |

-Cuando se utiliza el agente espumante compuesto por un 75% de bicarbonato y un 25% de citrato (25CIT-75BIC) se mantiene aproximadamente constante el grado de expansión a 210°C y el valor obtenido es similar al que se obtiene utilizando bicarbonato puro a esa temperatura. Sin embargo para 180°C se observa como el material celular se expande gracias al gas generado por el bicarbonato, a continuación colapsa, reduciendo su grado de expansión y vuelve a expandir ligeramente esta vez gracias al gas generado por la descomposición del citrato, pues nos acercamos a su temperatura de descomposición, tal y como se observa en la figura 55. El grado de expansión es menor, aunque muy aceptable (2,67, recogido en la Tabla 18).

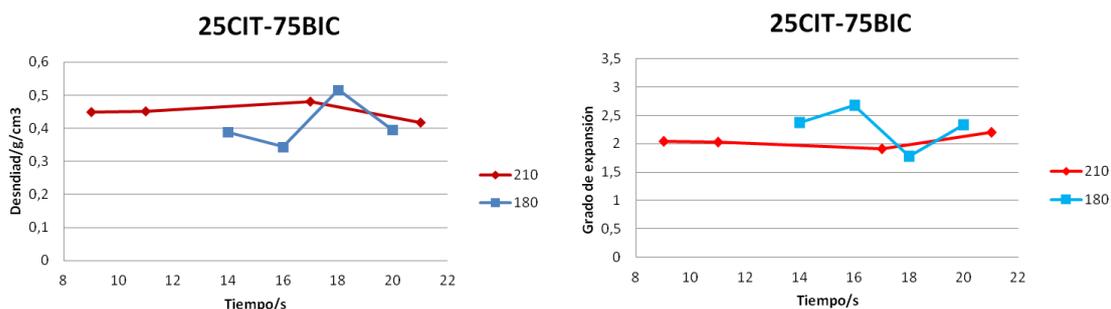


Fig. 55. Densidad y grado de expansión del material celular espumado con 25CIT-75BIC, para dos temperaturas en función del tiempo.

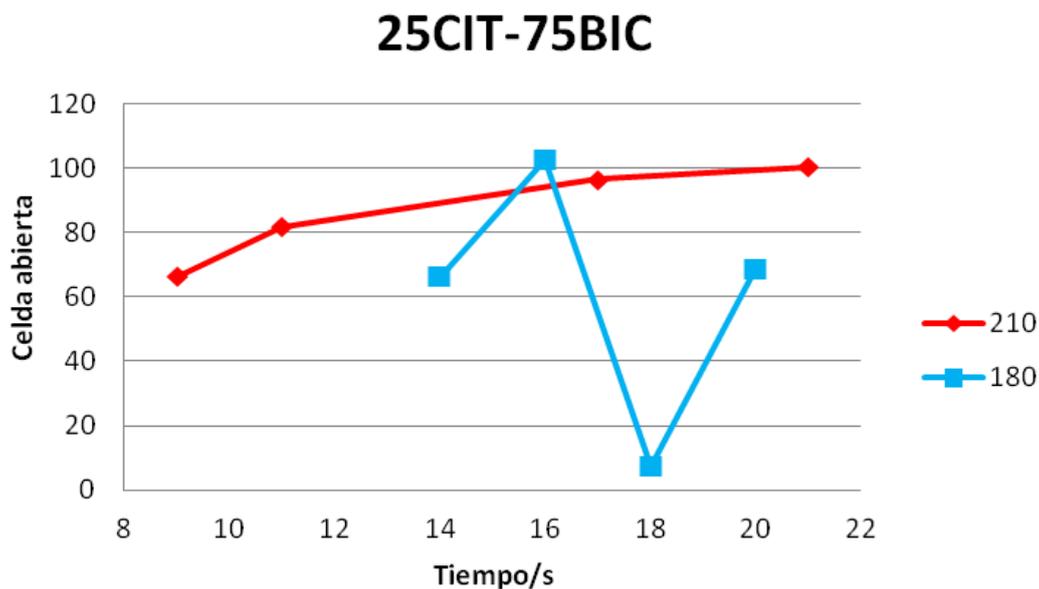


Fig. 56. Porcentaje de celda abierta del material celular espumado con 25CIT-75BIC para dos temperaturas en función del tiempo.

Se corrobora lo anteriormente comentado con la celda abierta observada en la figura 56. En el caso de los materiales espumados a 180°C queda claramente reflejado como pasa de estar con

un porcentaje altísimo de celda abierta en los 16' (~100%) y colapsa, bajando hasta el 7,27%, y por último, asciende la celda abierta por el comienzo de la descomposición del citrato. El porcentaje de celda abierta para el punto de menor densidad es mayor que para el caso del porcentaje puro, como se recoge en la tabla 18.

Tabla 18. Punto con máximo grado de expansión para la mezcla de 25CIT-75BIC.

|                     | GRADO DE EXPANSIÓN | DENSIDAD/ $\frac{g}{cm^3}$ | CELDA ABIERTA /% | TIEMPO/min | TEMPERATURA/°C |
|---------------------|--------------------|----------------------------|------------------|------------|----------------|
| <b>MÁXIMO GRADO</b> | 2,67               | 0,343                      | 100              | 16         | 180°C          |

-El comportamiento del espumante 50CIT-50BIC es similar a este último en cuanto a la tendencia de expansión (se observa la tendencia aumento-colapso-aumento en la figura 57). La diferencia es que un menor contenido de bicarbonato, que es el componente que más gas libera hace que el grado de expansión sea menor.

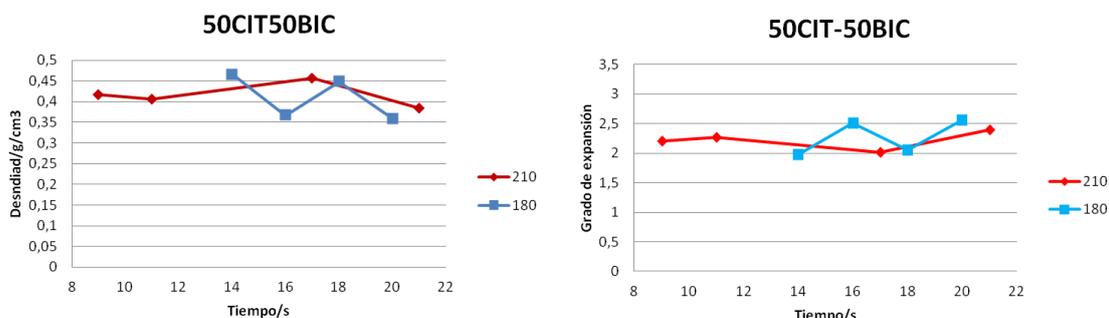


Fig. 57. Densidad y grado de expansión del material celular espumado con 50CIT-50BIC, para dos temperaturas en función del tiempo.

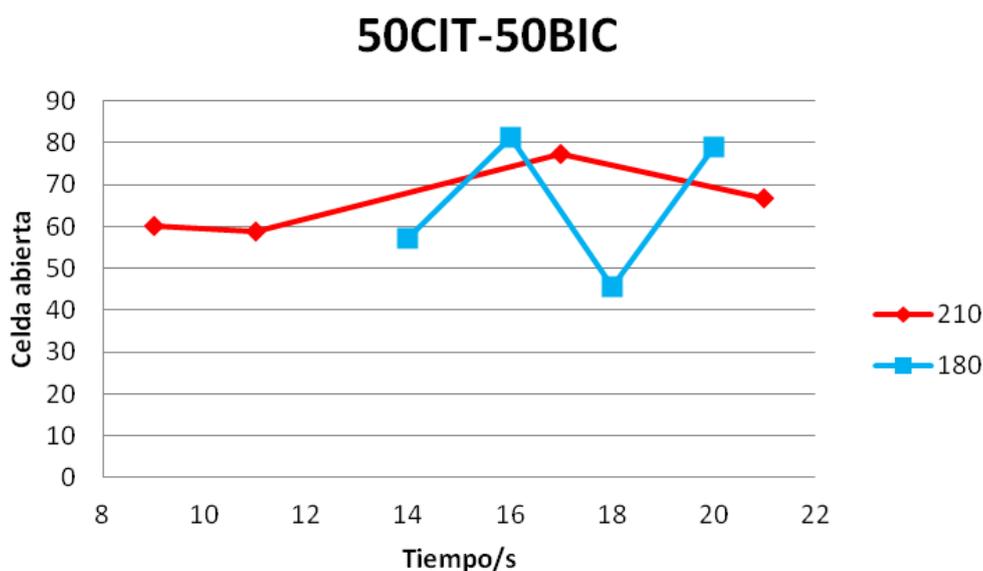


Fig. 58. Porcentaje de celda abierta del material celular espumado con 50CIT-50BIC para dos temperaturas en función del tiempo.

El menor porcentaje de bicarbonato sódico provoca por ejemplo que el porcentaje de celda abierta varíe muy poco entre 9' y 11' a 210°C, y que colapse menos la estructura en 18' a 180°C, pues es el colapso producido después de la descomposición de bicarbonato, como se percibe en la figura 58).

Tabla 19. Punto con máximo grado de expansión para la mezcla de 50CIT-50BIC.

|                     | GRADO DE EXPANSIÓN | DENSIDAD/ $\frac{g}{cm^3}$ | CELDA ABIERTA /% | TIEMPO/min | TEMPERATURA/°C |
|---------------------|--------------------|----------------------------|------------------|------------|----------------|
| <b>MÁXIMO GRADO</b> | 2,56               | 0,359                      | 78,85            | 20         | 180°C          |

La máxima expansión se produce para 20' a 180°C (tabla 19), no obstante, no es un cambio de tendencia respecto a los otros materiales previos, pues a 16' nos encontramos valores muy parejos, incluso con mayor porcentaje de celda abierta (tabla 20). Esto indica que el mayor porcentaje de citrato ayudará a una mayor expansión a altas temperaturas (aunque sea el horno isoterma, como se vio con el termopar, el precursor tarda en alcanzar las temperaturas), aunque alcanzará menores grados de expansión que otros materiales con una mezcla más rica en bicarbonato sódico.

Tabla 20. Punto con segundo máximo grado de expansión para la mezcla de 50CIT-50BIC.

|                             | GRADO DE EXPANSIÓN | DENSIDAD/ $\frac{g}{cm^3}$ | CELDA ABIERTA /% | TIEMPO/min | TEMPERATURA/°C |
|-----------------------------|--------------------|----------------------------|------------------|------------|----------------|
| <b>SEGUNDO MÁXIMO GRADO</b> | 2,50               | 0,366                      | 81,13            | 16         | 180°C          |

-El agente espumante compuesto por un 75% de citrato y 25% de bicarbonato presenta grados de expansión muy bajos a 180°C ya que la cantidad de bicarbonato es baja. Para 180°C se observa como alcanza poco grado de expansión en comparación con otros compuestos que contienen más porcentaje de bicarbonato. Además el máximo se alcanza más tarde, por la influencia de la descomposición del citrato sódico, como se recoge en la tabla 21. Para 210°C la tendencia es lineal con el tiempo, pues no ha expandido lo suficiente por la descomposición del bicarbonato y aumenta ligeramente por la descomposición del citrato, como se puede ver en la figura 59.

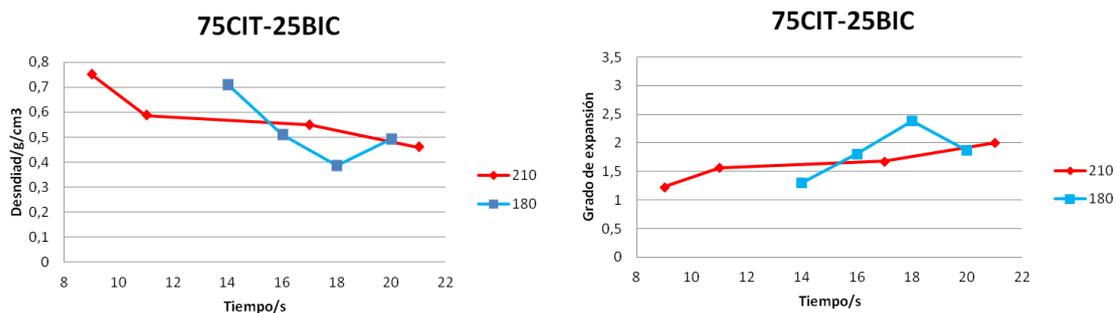


Fig. 59. Densidad y grado de expansión del material celular espumado con 75CIT-25BIC, para dos temperaturas en función del tiempo.

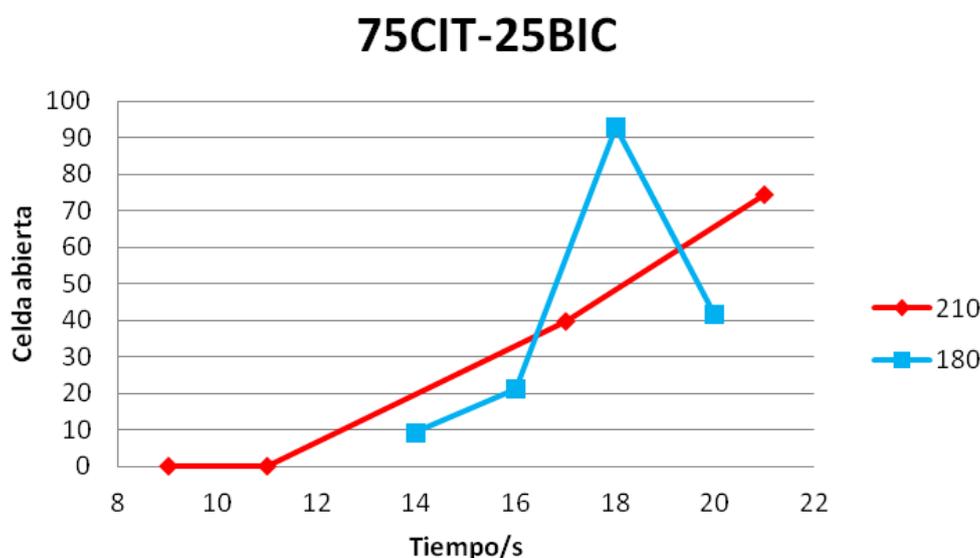


Fig. 60. Porcentaje de celda abierta del material celular espumado con 75CIT-25BIC para dos temperaturas en función del tiempo.

Si se presta atención con la figura 60, se aprecia como el porcentaje de celda abierta sigue una tendencia muy parecida a la del grado de expansión, comprobándose la hipótesis anterior en cuanto a la evolución del agente espumante. Es muy llamativo el porcentaje nulo de celda abierta para 210°C. Esto es debido a la baja concentración de bicarbonato sódico que produce el gas a esas temperaturas. A esto se le suma que al estar a más alta temperatura, el polímero está más fluido y le cuesta más retener el gas en su interior.

Tabla 21. Punto con segundo máximo grado de expansión para la mezcla de 75CIT-25BIC.

|                     | GRADO DE EXPANSIÓN | DENSIDAD/ $\frac{g}{cm^3}$ | CELDA ABIERTA /% | TIEMPO/min | TEMPERATURA/°C |
|---------------------|--------------------|----------------------------|------------------|------------|----------------|
| <b>MÁXIMO GRADO</b> | 2,38               | 0,385                      | 92,95            | 18         | 180°C          |

-El agente espumante compuesto solamente de citrato sódico reduce su densidad solamente para su temperatura de descomposición de éste (210°C) y además muy poco, ya que el gas que libera es muy bajo. En el caso de 180°C, al estar cerca de T onset, pero alejado de T d, espumará menos para esta temperatura que para 210°C (Figura 61). Sin embargo, los pobres resultados obtenidos indican que, hasta para altas temperaturas, el citrato no puede ser un agente espumante efectivo en su estado puro.

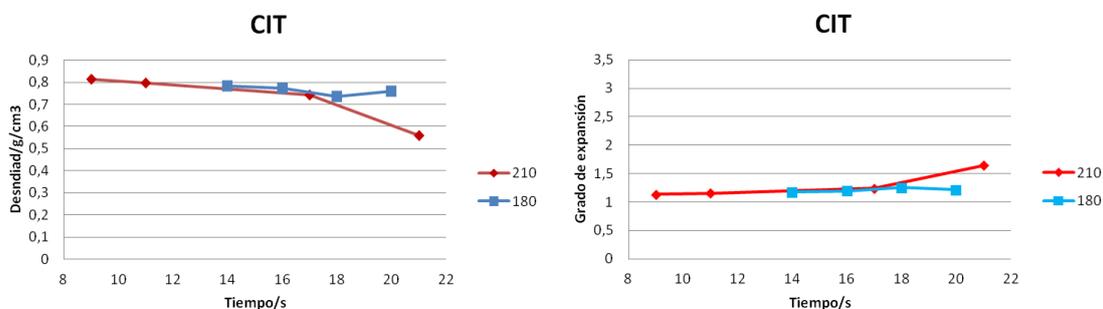


Fig. 61. Densidad y grado de expansión del material celular espumado con CIT, para dos temperaturas en función del tiempo.

La celda de estos compuestos será cerrada debido al poco grado de expansión que alcanza. Casi se podría decir que no espuma.

Tabla 22. Punto con máximo grado de expansión para la mezcla de CIT.

|                     | GRADO DE EXPANSIÓN | DENSIDAD/ $\frac{g}{cm^3}$ | CELDA ABIERTA /% | TIEMPO/min | TEMPERATURA/°C |
|---------------------|--------------------|----------------------------|------------------|------------|----------------|
| <b>MÁXIMO GRADO</b> | 1,64               | 0,559                      | 0                | 21         | 210°C          |

-El agente espumante de referencia Hydrocerol® CF-Powder ofrece un grado de expansión bastante constante y de valores semejantes a los resultados obtenidos con las mezclas 25CIT-75BIC y 50CIT-50BIC. La diferencia es la que se mencionaba antes, la diferencia de grado de expansión entre los distintos tiempos es mínima (Figura 62). Esto puede deberse a un menor tamaño de partícula, que hace que la reacción se produzca de forma más efectiva.

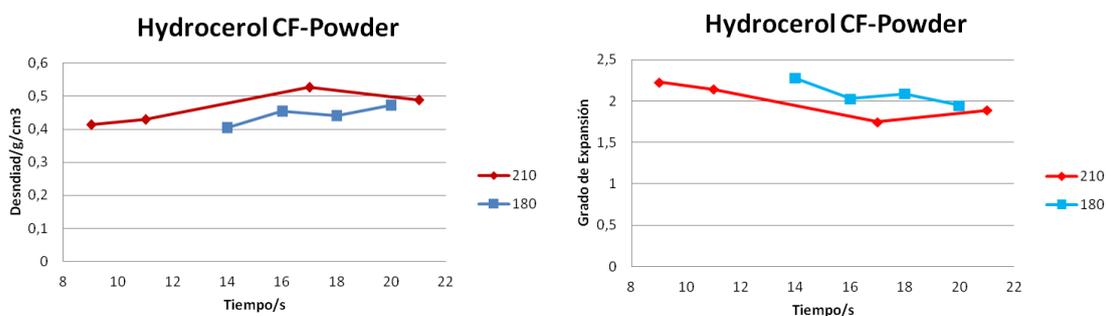


Fig. 62. Densidad y grado de expansión del material celular espumado con Hydrocerol® CF-Powder, para dos temperaturas en función del tiempo.

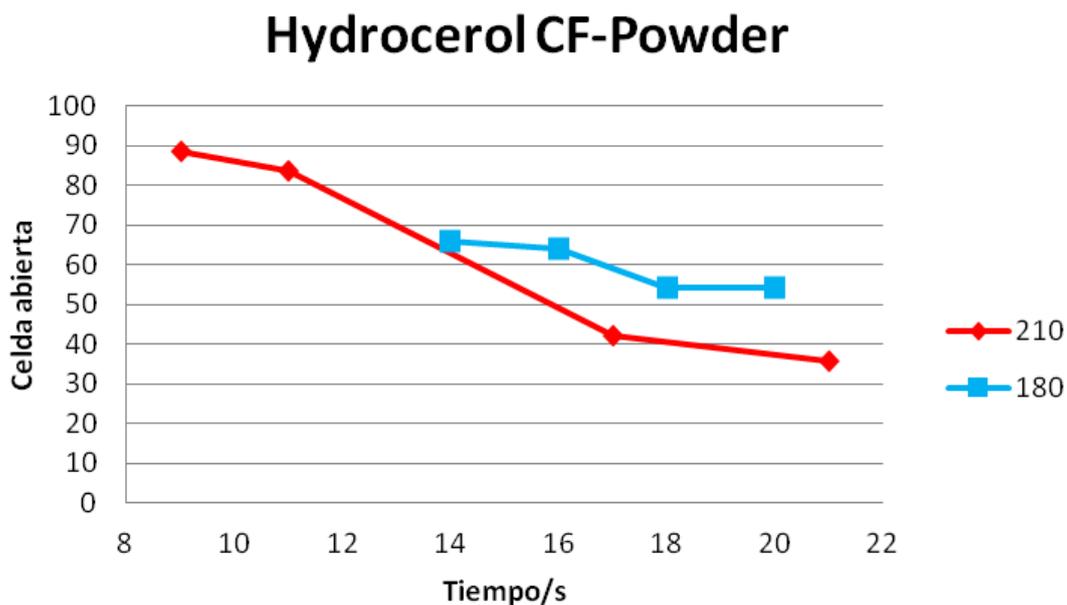


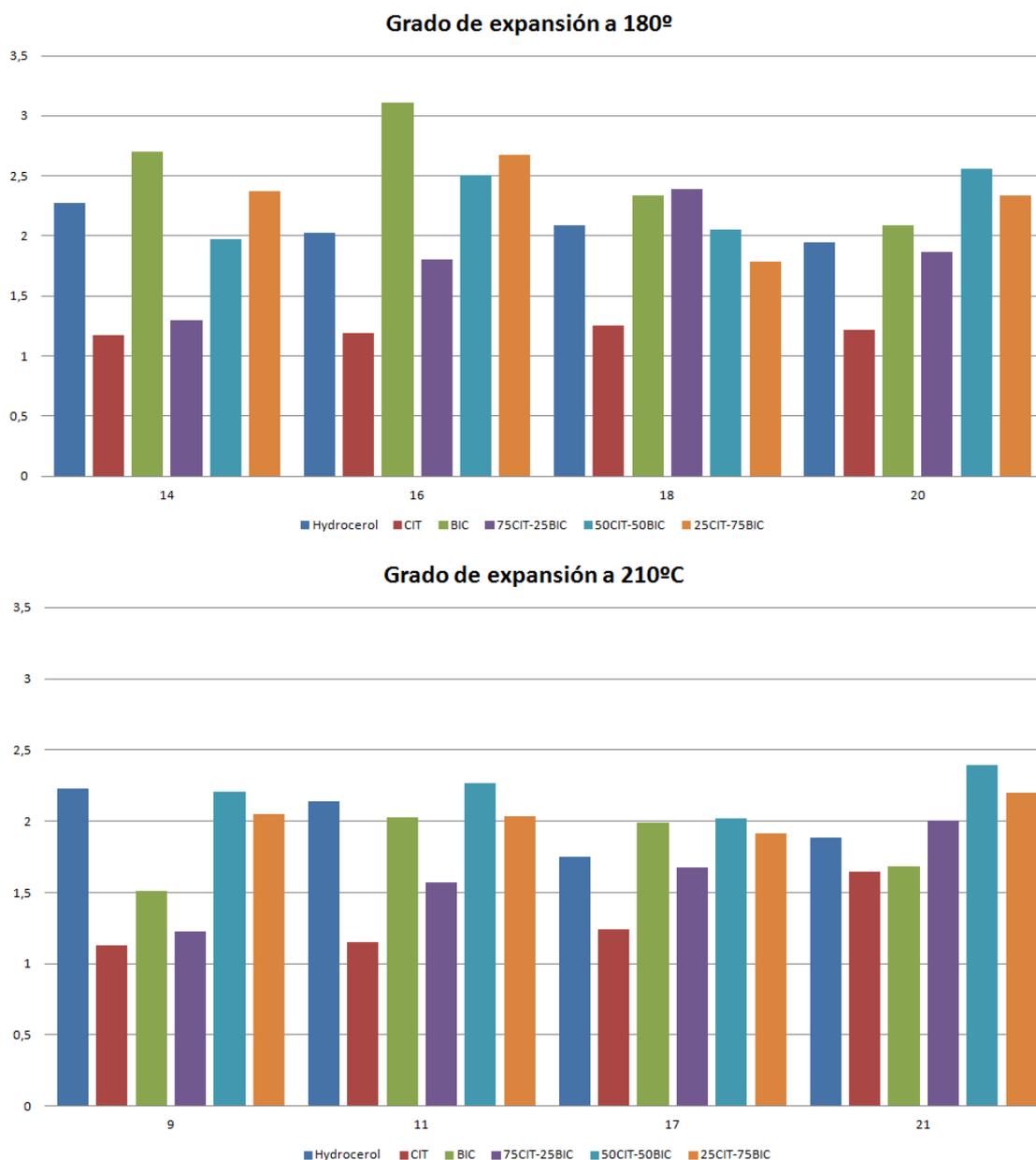
Fig. 63. Porcentaje de celda abierta del material celular espumado con Hydrocerol® CF-Powder para dos temperaturas en función del tiempo.

El porcentaje de celda abierta obtenido con este agente espumante va disminuyendo con la temperatura, pues el material va colapsando con el aumento de temperatura, como se puede comprobar en la figura 63.

Tabla 23. Punto con máximo grado de expansión para Hydrocerol® CF-Powder.

|                     | GRADO DE EXPANSIÓN | DENSIDAD/ $\frac{g}{cm^3}$ | CELDA ABIERTA /% | TIEMPO/min | TEMPERATURA/°C |
|---------------------|--------------------|----------------------------|------------------|------------|----------------|
| <b>MÁXIMO GRADO</b> | 2,27               | 0,403                      | 66,06            | 14         | 180°C          |

A continuación se compararán los grados de expansión obtenidos para un mismo tiempo en un diagrama de barras.



*Fig. 64. Grado de expansión de los distintos materiales celulares en función del tiempo para una temperatura fija.*

En esta gráfica se sintetiza cómo evoluciona el grado de expansión con el tiempo. Lo más evidente es que el grado de expansión es mayor para 180°C que 210°C, tal y como se preveía. Otro dato interesante es que hasta tiempos de aproximadamente 16' (a 180°C) el mayor grado de expansión se obtiene del bicarbonato puro. A tiempos mayores los grados de expansión más grandes se obtienen con las mezclas con mayores porcentajes de citrato.

También es interesante señalar que el comportamiento de las mezclas 25CIT-75BIC es muy parecido al agente espumante de referencia considerado en el estudio.



## 9. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

En el comienzo de este trabajo de fin de grado se propusieron cuatro objetivos, a saber son:

1. Determinación de la composición química de los agentes espumantes endotérmicos más utilizados en la actualidad (materiales de referencia)
2. Evaluación, mediante técnicas de análisis térmico, de las características de los compuestos puros que componen un agente espumante endotérmico
3. Fabricación en nuestros laboratorios de agentes espumantes endotérmicos y análisis detallado de su comportamiento térmico. Utilización de los materiales fabricados para generar materiales celulares en base poliolefinas.
4. Análisis comparativo del comportamiento de los agentes espumantes desarrollados con el comportamiento de los productos de referencia.

En este apartado se resumen las principales conclusiones que se han podido extraer de la realización de este trabajo.

El primer objetivo se puede dar como cumplido. Gracias a la bibliografía, se sabe que los agentes espumantes químicos endotérmicos de referencia están compuestos por un ácido policarboxílico (o sal de este) y un carbonato. Gracias a los ensayos de DSC y TGA, tanto de estos agentes espumantes de referencia como de sustancias puras, se ha conseguido aproximarse a la composición estos materiales de referencia.

Una vez conocida la composición de los agentes de referencia, se pasa al segundo objetivo, que era la caracterización de distintas mezclas de los posibles componentes de los de referencia, con el fin de determinar cuál puede ser empleado como agente espumante. El trabajo ha desarrollado toda la metodología de fabricación y caracterización necesaria para llevar a cabo este objetivo.

Se fabrican diferentes mezclas de ácido cítrico con bicarbonato sódico. Se observa el estrechamiento de la descomposición del bicarbonato, debido a la interacción y reacción entre los dos componentes, que liberan gas también. Un resultado importante es la relación lineal con pendiente positiva de la temperatura de inicio de la reacción con el aumento del contenido de ácido cítrico. También se observa que hasta el 5% de ácido, la temperatura de descomposición no varía. No obstante, los problemas son numerosos. A porcentajes mayores del 20% de ácido cítrico en peso, el comportamiento de las mezclas es poco reproducible y difícil de controlar. Además no se encuentra relación entre las entalpías de descomposición para distintos porcentajes. Otros motivos por los que se desechan estas mezclas es la aglomeración que adquiere y que evita una dispersión correcta y el daño corrosivo sobre el acero del laboratorio.

Se realiza la misma experiencia con citrato sódico. En esta experiencia se observan las descomposiciones de ambos compuestos, que van variando para las distintas mezclas. Se observa la misma relación lineal entre la temperatura de inicio de la descomposición del bicarbonato sódico y el porcentaje de citrato de sodio que se observaba en las mezclas que contenían ácido. También se observa que para porcentajes de citrato menores que el 5% la

temperatura de descomposición es constante. El comportamiento de estas mezclas es más regular y por esa razón se escogen estas mezclas para la fabricación de materiales celulares poliméricos (se desechan los compuestos que contienen ácido cítrico), junto a un agente de referencia (Hydrocerol® CF Powder) y los componentes puros (citrato de sodio y bicarbonato sódico). Con esto se puede decir que la fase de desarrollo del agente espumante está concluida.

Y por último se atacan los dos últimos objetivos, que son el espumado y la posterior caracterización de los materiales celulares fabricados. Se escogen dos temperaturas, 180°C (temperatura para la cual haya descompuesto todo el bicarbonato) y 210°C (Temperatura de descomposición del citrato de sodio) y se introducen los precursores de polietileno con cada una de las mezclas. Se determinan grado de expansión, densidad y porcentaje de celda abierta para los materiales fabricados. Lo primero que se observa es una mayor expansión para los materiales poliméricos obtenidos a 180°C que los que son calentados hasta los 210°C. Esto es debido a que el polímero aumenta su fluidez con la temperatura, y cuanto mayor es ésta, menos capacidad de retención de gas. En de los precursores que se espuman a 180°C se observa la expansión provocada por el gas provocada por la descomposición del bicarbonato, el posterior colapso y el inicio de la descomposición del citrato, con un pequeño aumento del grado de expansión. Se alcanzan elevados grados de expansión con las mezclas 25CIT-75BIC y 50CIT-50BIC. Para el bicarbonato puro se alcanzan expansiones parecidas, pero el porcentaje de celda abierta es menor para este caso que para los materiales celulares generados con las mezclas de ambos componentes (Figuras 17, 18, 19). Los precursores con elevados porcentajes de citrato alcanzan su máxima expansión para tiempos mayores, en el inicio de la descomposición del citrato, pero el grado de expansión es mucho menor. El agente espumante de referencia (Hydrocerol® CF Powder) es semejante a los compuestos con 25% de citrato y 50% de citrato en cuanto grado de expansión, pero el intervalo de grado de expansión entre el estado de máxima espumación y el estado colapsado es mucho menor que en los agentes fabricados en este trabajo.

Viendo el desarrollo del trabajo se puede concluir que se han desarrollado varios agentes espumantes químicos endotérmicos basados en bicarbonato como componente principal y ácido cítrico y citrato de sodio como aditivos.

Una posible pregunta que ahora podemos responder es la siguiente: ¿Se podría hacer un agente espumante con solo bicarbonato? Sí, genera una gran cantidad de gas, pero el intervalo tan amplio de descomposición y la gran cantidad de residuo que permanece son factores en contra de su utilización como espumante único. La incorporación del ácido cítrico y el citrato de sodio reduce el bicarbonato sódico que se descompone, añadiendo una reacción “parásita” a la principal de descomposición del bicarbonato. Estas reacciones liberan también gas como se comentó en el apartado sobre materiales, aumentando el grado de expansión. El citrato también descompone generando gas, pero como se ha visto, la temperatura de descomposición es elevada y el gas que se obtiene es escaso. Se ha demostrado en el trabajo que la mezcla que mejor actúa como espumante es la que se compone de un 25% de citrato y un 75% de bicarbonato, y que se logran propiedades muy semejantes a los obtenidos con un material de referencia.

Para el caso del ácido cítrico, se propone como continuación de la investigación el estudiar los aditivos necesarios, por ejemplo para proteger el equipamiento de acero (principalmente la extrusora) de la corrosión, o también un antiaglomerante, para mejorar la disposición del compuesto y mejorar su dispersión.

Un aspecto mejorable es la dispersión del agente espumante en el polímero. El aceite de ricino logra evitar la decantación del material, pero como contraprestación, dificulta la unión entre los gránulos de polietileno a la hora de fabricar el precursor. La aparición de intersticios dentro del precursor podría provocar un espumado en el hueco formado entre granos, y de esta forma no sería la matriz polimérica la que estaría espumando. Por eso se propone como continuación de la investigación la búsqueda de un aceite que mejore la dispersión pero que no dificulte la agregación del polímero, o un método que proporcione una dispersión homogénea de un agente en estado polvo sobre un polímero granulado.

## 10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] SAIZ ARROYO, Cristina. "Fabricación de materiales celulares mejorados basados en poliolefinas. Relación procesado-composición-estructura-propiedades". Director: Miguel Ángel Rodríguez Pérez. Universidad de Valladolid, departamento de Física de la materia condensada, cristalografía y mineralogía.
- [2] KLEMPNER, Daniel; SENDIJAREVIC, V. (Editores) *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, 2<sup>nd</sup> Edition. Hanser Publishers, Munich, (2004)
- [3] PLASTICS EUROPE, *The Plastics Portal*, [Consulta: 27 de Junio de 2014]. Disponible en: [<http://www.plasticseurope.org/>]
- [4] THRONE, James L. *Thermoplastic Foam Extrusion*, Hanser Publishers, Munich, (2004).
- [5] WASON et al, "Endothermic blowing agents and applications", U.S. Patent 5 009 180, April 23, 1991.
- [6] *Locos por los plásticos* [Blog de Wordpress, consulta: 24 de Junio de 2014]. Disponible en [marina95v.wordpress.com](http://marina95v.wordpress.com)
- [7] DUPONT®, *Técnicas de espumado* [Consulta: 24 de Junio de 2014]. Disponible en: [[http://www2.dupont.com/Plastics/es\\_US/centro\\_conocimiento/procesamiento/espumado/](http://www2.dupont.com/Plastics/es_US/centro_conocimiento/procesamiento/espumado/)]
- [8] EAVES, D. *Handbook of Polymer Foam*, Rapra Technology, United Kingdom, (2004).
- [9] KOSIN et al, "High temperature endothermic blowing agents compositions and applications", U.S. Patent 5 009 809, April 23, 1991..
- [10] LAPIERRE et al, "Chemical blowing agents", U.S. Patent 4 769 397, September 6, 1988..
- [11] COLLINGTON et al, "Blowing agent composition", U.S. Patent 4 183 822, January 15, 1980..
- [12] FILIP et al, "Foamed articles and methods for making same", U.S. Patent 4 119 583, October 10, 1978..
- [13] BROWN, "Foamed polyester resin", U.S. Patent 4 028 289, June 7, 1977..
- [14] KAJIURA et al., "Process for production of foamed resin structure", U.S. Patent 4 016 112, April 5, 1977.
- [15] KAJIURA et al., "Process for production of foamed resin structure", U.S. Patent 4 016 112, April 5, 1977.
- [16] AKIRA MIYAMOTO et al., "Process for the preparation of closed-cellular shaped products of olefin polymers using a mixture of a citric acid salt and a carbonate or bicarbonate as the nucleation agent", U.S. Patent 3 808 300, April 30, 1974.
- [17] BEYER, H., WALTER, W, "Manual de Química Orgánica", Editorial Reverté S.A., 1987, ISBN:84-29170669

[18] M. BARBOOTI, Mahmood; A. AL-SAMMERRAI, DHoib, "Thermal decomposition of citric acid", *Termochimica Acta*, 98 (1986) 119-126 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam

