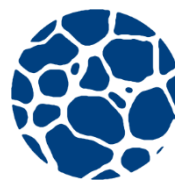




Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Departamento de física de la materia
condensada, cristalografía y mineralogía



Laboratorio CellMat

Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

***Análisis del efecto de diferentes
programas de temperatura en la
fabricación de polímeros celulares.***

Autor: Óscar Carrión González

Tutores: Miguel Ángel Rodríguez Pérez

Alberto López Gil

*En memoria de los 43 compañeros de la Escuela Normal Rural de Ayotzinapa.
Su recuerdo permanece vivo en quienes tienen un mundo entero que ganar.
Nada ni nadie podrá acallar las voces que claman:
verdad, justicia y reparación.*

Índice de contenidos

1. Introducción y objetivos	1
2. Revisión de conceptos.	5
2.1. Materiales celulares: consideraciones básicas.....	5
2.2. Procesos de espumado: clasificación en función del tipo de agente espumante empleado.	7
2.2.1. Procesos de espumado físico.	8
2.2.2. Procesos de espumado químico.....	9
2.3. Cuestiones termodinámicas y cinéticas de los procesos de espumado.	10
3. Desarrollo experimental.	15
3.1. Materiales de partida.....	15
3.2. Proceso de fabricación.	15
3.2.1. Producción de la mezcla LDPE-azodicarbonamida.....	16
3.2.2. Fabricación de los precursores.....	16
3.2.3. Producción de las espumas.	18
3.3. Técnicas de caracterización.....	21
3.3.1. Medida de la densidad y grado de expansión.....	21
3.3.2. Termogravimetría (TGA).	22
3.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de imagen.....	23
4. Resultados.	29
4.1. Análisis termogravimétrico.	29
4.2. Grado de expansión y densidad.	30
4.2.1. Cinéticas.	30
4.2.2. Búsqueda de la presión umbral.....	32
4.3. Registros de presión y temperatura.....	33
4.3.1. Cinéticas.	33
4.3.2. Búsqueda de la presión umbral.....	36
4.4. Estructura celular.	39
4.4.1. Cinéticas.	40
4.4.2. Búsqueda de la presión umbral.....	43
4.5. Modelización teórica.....	45
5. Conclusiones y posibles líneas de investigación futuras.	51

6. Bibliografía	53
7. Lista de tablas y figuras	55
7.1. Tablas	55
7.2. Figuras	55

Resumen/Abstract

Este trabajo estudia la generación de estructuras bimodales en polímeros celulares, en particular aquellos con base de polietileno, tratando de hallar los mecanismos físicos por los cuales esta doble distribución de tamaños celulares tiene lugar. Se pretende así comprender el origen de este fenómeno, determinar las condiciones necesarias para que aparezca y a su vez proporcionar un modelo físico sencillo pero a la vez consistente con los resultados experimentales.

Para ello, se han fabricado mediante moldeo por compresión mejorado (ICM) espumas a distintas presiones de trabajo (entre 0.5 y 7.5MPa), caracterizándose su estructura celular para tratar de relacionar la producción de estructuras bimodales con la presión. Además, se fabricaron mediante ICM varias muestras más a distintos tiempos de producción y grados de expansión, con objeto de analizar las primeras etapas de la formación de estas estructuras.

Los resultados experimentales han permitido probar que este fenómeno se produce por una doble nucleación durante el proceso de fabricación. Asimismo se ha podido relacionar esta doble nucleación con los valores de la presión de trabajo y establecer su dependencia mediante modelos teóricos. Comprender cómo se originan estas estructuras bimodales abre la vía para producirlas ex profeso y estudiar sus propiedades, lo cual supone una estrategia novedosa de fabricación de polímeros celulares que requerirá de nuevos y más amplios estudios.

This work studies the generation of bimodal structures in cellular polymers, in particular those based on polyethylene, with the main goal of understanding the physical mechanisms involved in the production of this bimodal cell size distribution. It is intended to understand how this phenomenon originates, as well as to establish the necessary conditions for it to take place and to set out a simple but consistent physical model that agrees with the experimental results.

To that end, several foams have been produced using the improved compression moulding route (ICM) at different pressures (between 0.5 and 7.5MPa), characterizing the cellular structure. This study allows connecting the creation of bimodal structures with the values of the pressure. Also, several other samples were made with different times of production and expansion ratios to analyze the first steps of this structures' generation.

The results allow proving that this phenomenon is originated by a two-stage nucleation process during production process. Also, it was possible to connect this two-stage nucleation process with the pressure that is used and to establish its dependency by means of theoretical models. Coming to understand how these structures arise makes it possible to specifically produce them to study its properties. This is a new strategy of producing cellular polymers which still will need more and wider studies.

1. Introducción y objetivos

Desde el inicio de su desarrollo en la primera mitad del s.XX, los polímeros celulares han ido ocupando el lugar de materiales tradicionales como cerámicas, maderas o metales por sus excelentes propiedades, su reducida densidad y la facilidad para variar su diseño obteniendo propiedades a medida. A mediados de la década de 1980 el consumo de estos materiales celulares superó al de metales, debido en buena medida a la excelente relación entre sus propiedades mecánicas y su densidad. [1]

La relación entre las propiedades de un material y su densidad (propiedades específicas de un material) determinará sus aplicaciones prácticas y la tendencia actual, marcada por las exigencias de la industria, es a buscar continuamente formas de mejorar este ratio de tal manera que se obtengan materiales cada vez más ligeros y capaces de satisfacer las mismas exigencias (mecánicas, térmicas, etc.) que los materiales de partida.[2] En el caso de los polímeros celulares, es posible reducir la densidad, y por tanto variar sus propiedades, mediante la introducción de una fase gaseosa que genere celdas a través de un proceso de espumado. Por tanto, las propiedades del material no sólo van a depender de su densidad, sino también de la estructura celular generada.

Con el objetivo de que la estructura celular no se deteriore durante el proceso, deben conocerse con precisión los mecanismos físicos involucrados en el mismo: nucleación, crecimiento de las celdas, degeneración de la estructura y estabilización

En el caso particular de los polímeros celulares, las celdas de gas se originan y crecen individualmente hasta el punto en que sus paredes entran en contacto, reduciéndose su espesor y provocando que se empiecen a debilitar, pudiendo llegar hasta el punto de romperse. Es decir, en el momento en que el material celular alcanza un determinado ratio de expansión, no hay forma de aumentar el volumen de las celdas sin que la estructura celular se vea afectada. La única forma de continuar incrementando la fase gaseosa es rellenar la matriz polimérica restante con celdas de gas de menor tamaño que optimicen la distribución del volumen de gas sin que la estructura de las celdas mayores se deteriore.[1] Esta disposición se conoce como doble población o estructura bimodal (Figura 1).

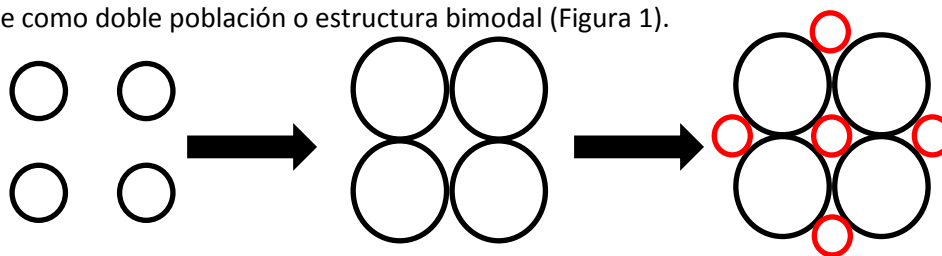


Figura 1 Proceso de crecimiento y contacto de las celdas. Se observa que la adición de celdas de menor tamaño permite una optimización del volumen ocupado por el gas.

Así pues, aunque de forma general en los procesos de espumado industriales se busca generar procesos de nucleación y espumado lo más homogéneos posible, generar inhomogeneidad bajo control podría suponer una mejora de la relación propiedades/densidad del material en cuestión. Esta búsqueda de estructuras inhomogéneas es uno de tantos intentos realizados por el ser humano de emular elementos encontrados en la naturaleza y transferir sus propiedades a objetos fabricados artificialmente. En particular (Figura 2), materiales celulares

naturales como la madera de balsa o el tejido óseo presentan estructuras celulares no homogéneas que les dotan de unas propiedades mecánicas excepcionales que aún hoy hacen a estos materiales difícilmente reemplazables por materiales artificiales. [3][2][4]

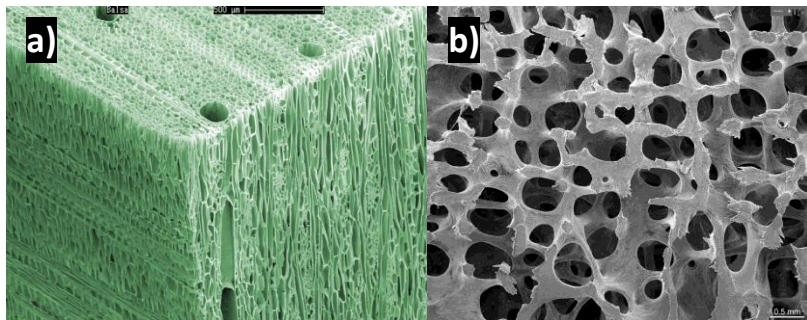


Figura 2 Imágenes al microscopio electrónico: a)Madera de balsa; b)Hueso humano.

Sin embargo, no se conocen muchas estrategias que permitan obtener estructuras bimodales de forma efectiva y reproducible. Para ello es necesario comprender el proceso de generación de la doble población celular y tener la capacidad de realizar modelos físicos que lo describan.

Por ello, a lo largo de este trabajo se tratará de determinar la dependencia de la generación de estructuras bimodales con los parámetros de producción del material, intentando encontrar ecuaciones que describan cuantitativamente el proceso y permitan predecir los resultados de cara a dominar completamente el proceso de fabricación.

Si bien artículos como el de A. López-Gil et al. [5] han dado cuenta de la aparición eventual de estas estructuras bimodales durante algunos procesos de espumado y han arrojado luz sobre su generación, se hace necesario evaluar en detalle la relación formulación-condiciones de proceso (presión, temperatura) que da lugar a la doble población.

Concretamente en el trabajo de A. López-Gil se establece una primera hipótesis para la formación de estructuras bimodales en espumas de polipropileno (PP) obtenidas mediante un proceso de espumado químico. Según esta hipótesis, existe una presión umbral a partir de la cual el gas generado por el agente espumante no se puede disolver en el polímero y genera celdas (1ª nucleación) incluso durante la etapa en la que se aplica presión externa. Tras retirar la presión externa el gas que sí que se encontraba inicialmente disuelto en el polímero genera nuevos núcleos (2ª nucleación) y por tanto nuevas celdas que conducen finalmente, tras el crecimiento de las celdas y la estabilización de la estructura, a la obtención de espumas con estructuras bimodales.

Sin embargo en dicho trabajo no fue posible encontrar la presión umbral para una determinada formulación y parámetros del proceso. Tampoco se llegó a confirmar de forma experimental que la generación de la doble población se debiera a un fenómeno de doble nucleación y no a fenómenos de deterioro de la estructura.

Así pues, se hace necesario detallar el análisis asociado a la presión umbral a partir de la cual se generan estructuras bimodales con una determinada formulación y parámetros del proceso. Para ello, en este trabajo se realizarán distintas pruebas de espumado a diversas presiones

entre 0.5MPa y 7.5MPa con objeto de determinar dicha presión umbral que marca la aparición de este fenómeno. Este es el primer objetivo del trabajo.

Otro de los objetivos de este trabajo será buscar pruebas experimentales que permitan confirmar que la aparición de la doble población se debe a un fenómeno de nucleación en dos fases. Para ello se realizarán varias cinéticas de espumación a presiones inferiores y superiores a la presión umbral. Así, se pretende observar diferencias en la formación de los primeros núcleos de gas y, de esta manera, intentar comprender la evolución de los procesos que tienen lugar tanto en el caso de espumado que da lugar a estructuras homogéneas como el que da lugar a estructuras bimodales.

Por último, con ayuda de los datos experimentales obtenidos, se tratará de establecer las dependencias existentes entre las variables del proceso (temperatura, volumen, concentración de agente espumante...) presentando un modelo físico sencillo cuyas predicciones teóricas se ajusten a los resultados observados en la práctica.

2. Revisión de conceptos.

2.1. Materiales celulares: consideraciones básicas.

Un material celular es aquel en el que coexisten una fase sólida, formada por una matriz polimérica, y una fase gaseosa, que puede ser introducida por diversos métodos. En el caso de que la fase gaseosa se introduzca mediante un proceso de espumado (en el que el material base en estado líquido expande por la introducción de un gas) da lugar un tipo de material celular conocido como espuma. Éstas se pueden clasificar a su vez en función del tipo de fase sólida pudiendo encontrar espumas acuosas, espumas metálicas, espumas cerámicas y espumas poliméricas.

Los polímeros, base de la estructura de una espuma polimérica, son macromoléculas resultantes de la unión de largas cadenas de pequeñas moléculas llamadas monómeros, unidas por puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals u otras interacciones entre grupos funcionales. Las cadenas pueden presentar alto o bajo (e incluso nulo) grado de entrecruzamiento. Un alto grado de entrecruzamiento entre las cadenas provoca que, cuando se somete a temperaturas elevadas, las cadenas no pueden fluir libremente y el material no funde sino que se degrada, recibiendo este grupo el nombre de termoestables. En el caso de que no exista entrecruzamiento, el cambio de estado sólido a fundido se puede producir repetidas veces sin que suponga la degradación del material, que recibe el nombre de termoplástico.

De este modo, puede darse una primera clasificación de la espumas poliméricas dependiendo del tipo de polímero que compone sus paredes y aristas. Así, pueden encontrarse espumas termoplásticas (por ejemplo las espumas de poliolefinas) y espumas termoestables (un ejemplo son las espumas de poliuretano).

Por su parte, el conjunto de los materiales celulares se pueden clasificar, atendiendo a la regularidad con que se distribuyen las celdas de gas en la matriz de polímero, en materiales celulares periódicos y materiales no periódicos (Figura 3). Un ejemplo del primer caso serían los paneles *honeycomb* mientras que una espuma polimérica bien puede ser un ejemplo del segundo tipo.

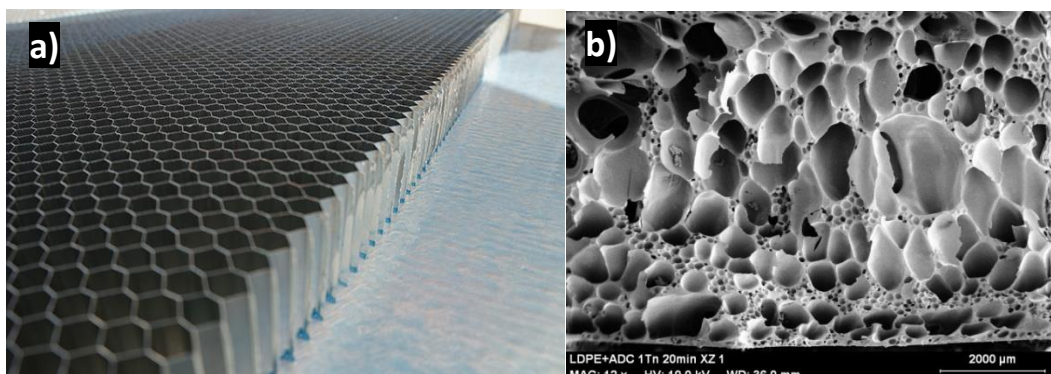


Figura 3 a) Estructura periódica (panel *honeycomb* de aluminio); b) Estructura no periódica (espuma de polietileno con estructura bimodal)

Los *honeycombs* (observados en la Figura 4) están constituidos por una red periódica de polígonos que se extiende a lo largo de todo el material, manteniendo constante su tamaño. Estas estructuras se pueden encontrar tanto en la naturaleza como fabricadas artificialmente por el ser humano a imitación de ésta, dadas las excelentes propiedades estructurales que presentan.

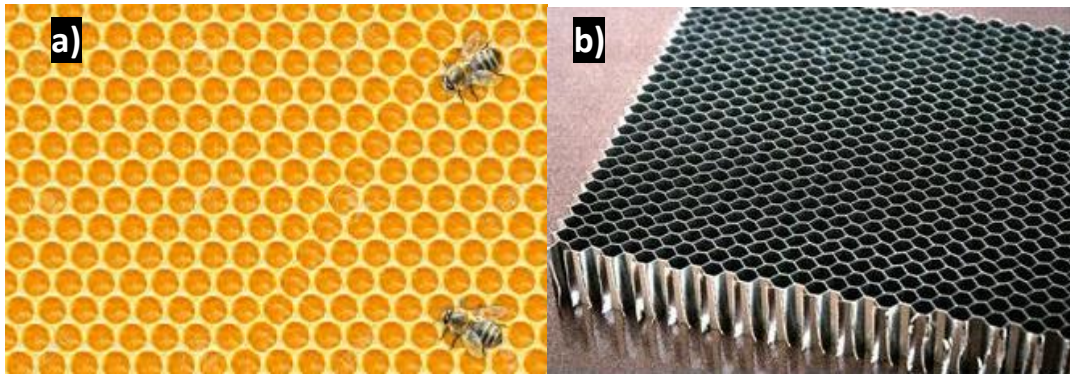


Figura 4 a) Panel de abeja (material celular periódico natural); b) Material celular periódico artificial.

Las espumas, por el contrario, presentan una distribución de celdas irregular y un tamaño de celda variable. Si bien los parámetros de producción son útiles para intentar controlar estos factores, en último término la distribución de celdas dependerá de diversos factores relacionados con la formulación del material y el proceso de fabricación usado. [2]

Las espumas poliméricas también se pueden clasificar, atendiendo a la manera en que se distribuyen las fases sólida y gaseosa, en aquellas que presentan celda cerrada y aquellas que presentan celda abierta (Figura 5). En las primeras, el polímero forma un continuo que mantiene recluido al gas en las diferentes celdillas, las cuales no tienen conexión entre sí. En el caso de celdas abiertas, las paredes de las celdas se abren, siendo el caso extremo aquel en que la matriz polimérica se reduce tan sólo a las aristas. Así, las celdas están conectadas y la fase gaseosa forma también un continuo. De la estructura que presenten las celdas dependerán las propiedades mecánicas, acústicas o térmicas del material celular resultante, lo cual determinará a su vez las aplicaciones que se le den.

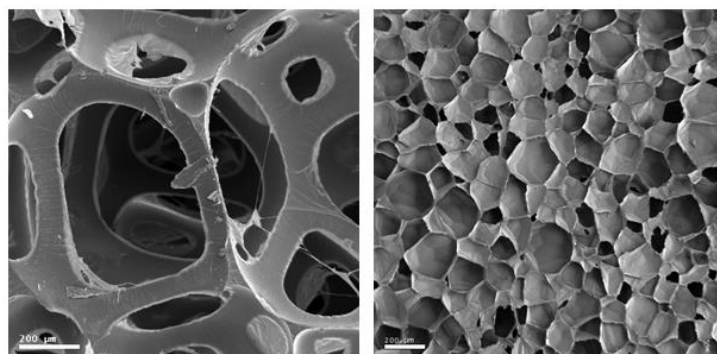


Figura 5 Izquierda: espuma de poliuretano (celda abierta); derecha: espuma de polietileno (celda cerrada).

Por ejemplo, los materiales de celda cerrada poseen en general mayor resistencia a esfuerzos mecánicos y menor conductividad térmica, por lo que se utilizarán preferiblemente para aplicaciones estructurales (absorción de impactos, paneles sándwich etc.) o de aislamiento

térmico (paneles usados en edificación, aislamiento de camiones refrigerados, tuberías que conducen fluidos a alta temperatura etc.).[6] Los materiales de celda abierta, en cambio, desempeñan buen papel en la atenuación de ondas sonoras; también son buenos absorbentes de fluidos debido a la alta capilaridad que presentan.

Una de las principales motivaciones de la fabricación de materiales celulares, como se ha indicado previamente, es el intento de reducir el uso de material y por tanto reducir su densidad sin comprometer las propiedades del producto final. Por tanto, uno de los principales parámetros para caracterizar los materiales celulares es la densidad (ρ). La densidad de la espuma (ρ_{espuma}) determinará en gran medida sus propiedades y condicionará por tanto las aplicaciones que se le puedan dar, y su expresión viene dada, en relación de la masa (m) y el volumen (V), por:

$$\rho_{espuma} = \frac{m_{espuma}}{V_{espuma}} \quad (1)$$

Un concepto útil es el de densidad relativa del material celular ($\rho_{relativa}$) respecto al sólido de partida, definido por:

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho_{espuma}}{\rho_{sólido}} \quad (2)$$

Esto permitirá establecer una nueva clasificación de los materiales celulares entre aquellos de alta densidad ($\rho_{relativa} > 0.6$), aquellos de baja densidad ($\rho_{relativa} < 0.3$) y los de densidad media ($0.3 < \rho_{relativa} < 0.6$).

De forma inversa, se define el grado de expansión de la espuma (ER) como:

$$ER = \frac{1}{\rho_{relativa}} = \frac{\rho_{sólido}}{\rho_{espuma}} \quad (3)$$

Se han presentado varias posibles clasificaciones de los materiales celulares: matriz polimérica termoelástica o termoestable; celdas abiertas o cerradas; densidad relativa alta, media o baja etc. Sin embargo, todas ellas tienen en común que es necesario evaluar varios parámetros para caracterizar en detalle la estructura celular. Estos parámetros son el tamaño de celda (ϕ), la densidad de celdas (N_v), el ratio de anisotropía ($A_{y/x}$) etc. De estos parámetros dependerán las propiedades del material resultante, como se expondrá a lo largo de este trabajo.

2.2. Procesos de espumado: clasificación en función del tipo de agente espumante empleado.

Con el objetivo de producir una espuma polimérica, es necesario en primer lugar introducir una fase gaseosa en el polímero, lo cual se puede hacer de diversas maneras. Todas las limitaciones a la hora de elegir el gas y el modo de introducirlo vienen motivadas por la implementación práctica del método. La elección de la sustancia que introducirá la fase gaseosa, que recibe el nombre de agente espumante, determinará el diseño de todo el proceso de fabricación subsiguiente.

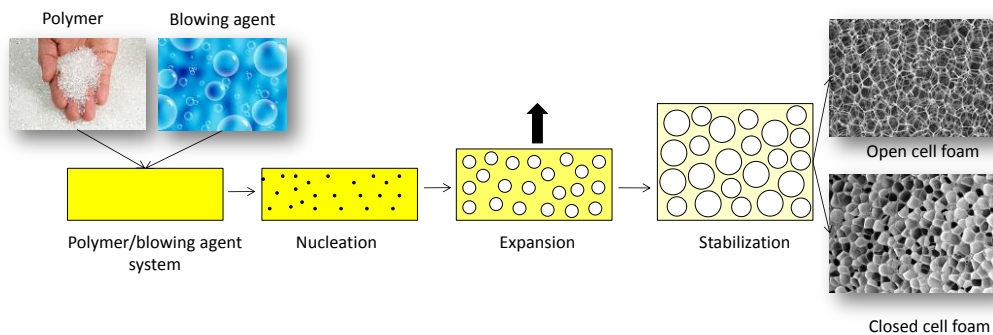


Figura 6 Representación esquemática del proceso de espumado en un polímero.

De la Figura 6 se desprende que, eventualmente, el gas utilizado para la formación del material celular será emitido al medio circundante y reemplazado por aire. Esto hace necesario tomar en consideración, además de las cuestiones prácticas relativas a la fabricación de la espuma, las posibles consecuencias medioambientales del uso de ciertos productos como agentes espumantes.

Un ejemplo notable de esta cuestión es la drástica reducción en el uso de compuestos de carbono halogenados altamente estables, no tóxicos para el ser humano y seguros en cuanto a la inflamabilidad. Estos compuestos, denominados clorofluorocarbonos o simplemente CFCs, fueron prohibidos por el Protocolo de Montreal de 1987 tras constatarse los efectos perjudiciales de sus productos derivados sobre la generación de ozono en capas altas de la atmósfera. En las últimas décadas, las exigencias medioambientales sobre la regulación de los agentes espumantes han ido haciéndose más estrictas y han ido suponiendo nuevos retos para la industria del sector, motivando a su vez el desarrollo de nuevas tecnologías. Hoy en día, este factor tiene una relevancia del mismo nivel que los requerimientos técnicos y es determinante de cara a la viabilidad de un material celular, tanto legal como económicamente.

Se puede establecer una clasificación general de los agentes espumantes, que a su vez permite clasificar los distintos tipos de procesos de espumado, dependiendo de la naturaleza del proceso de formación de gas. Si el agente espumante no cambia su composición química durante el proceso, sino que únicamente sufre un cambio de estado, recibe el nombre de agente espumante físico. Por el contrario, si la sustancia genera gas como producto de una reacción de descomposición de partículas sólidas, se tratará de un agente espumante químico.

2.2.1. Procesos de espumado físico.

Introducir la fase gaseosa en la matriz polimérica usando agentes espumantes físicos suele suponer la aplicación de altas temperaturas y presiones para obtener un fluido crítico o supercrítico que se pueden disolver en altas cantidades en el polímero, lo que permite generar espumas poliméricas con bajas densidades. Estos procesos generalmente requieren de condiciones de fabricación exigentes (altas presiones) que hacen necesario el uso de equipos especialmente diseñados para estos agentes espumantes: extrusoras para el espumado por extrusión y autoclaves para el espumado en lotes o “batch foaming”.

Por una parte, en el espumado por extrusión, se usan gases como CO₂, N₂, pentano o butano, los cuales se introducen en la extrusora una vez el polímero está fundido formando una

disolución sobresaturada que tiende a formar celdas cuando la presión cae a la salida de la extrusora. La principal ventaja de este método es la capacidad de fabricar espumas de muy baja densidad de manera continua. Por otra, en el espumado por etapas se utiliza un autoclave para disolver gas a temperaturas y presiones superiores al punto crítico (estado supercrítico) entre las cadenas de polímero, formándose celdas al liberar la presión del aparato.[7] Sin embargo, este método requiere elevados tiempos para alcanzar la saturación en el polímero, lo que implica que a nivel industrial este proceso de espumado apenas se utiliza.

2.2.2. Procesos de espumado químico.

En contraposición a los procesos de espumado físico, la introducción en el polímero de agentes espumantes químicos es mucho más sencilla, ya que se basa en un simple mezclado en fundido del polímero y de las partículas sólidas de agente espumante. Aunque la dispersión del agente espumante en el polímero es más sencilla que con agentes espumantes físicos, requerirá tener en consideración otros factores como la cinética de reacción de descomposición del agente elegido y su naturaleza energética (exotérmica o endotérmica), la transferencia térmica aplicada al material durante la fabricación o la influencia de los residuos generados tras la reacción de descomposición en las propiedades del material celular.[8] Estos factores se describen a continuación y a lo largo de este trabajo.

La azodicarbonamida (Figura 7), $C_2H_4O_2N_4$ o "ADC", que es el agente espumante químico seleccionado para este Trabajo de Fin de Grado, es un agente espumante muy utilizado para la fabricación de espumas poliméricas debido a su alta capacidad de generación de gas por unidad de masa del producto ("gas yield") y a su bajo precio. Se caracteriza por tener temperaturas de descomposición relativamente altas (por encima de los $200^{\circ}C$), temperatura que puede ser reducida hasta los $150^{\circ}C$ añadiendo catalizadores de la reacción (a los cuales no se ha recurrido en este trabajo).[9]

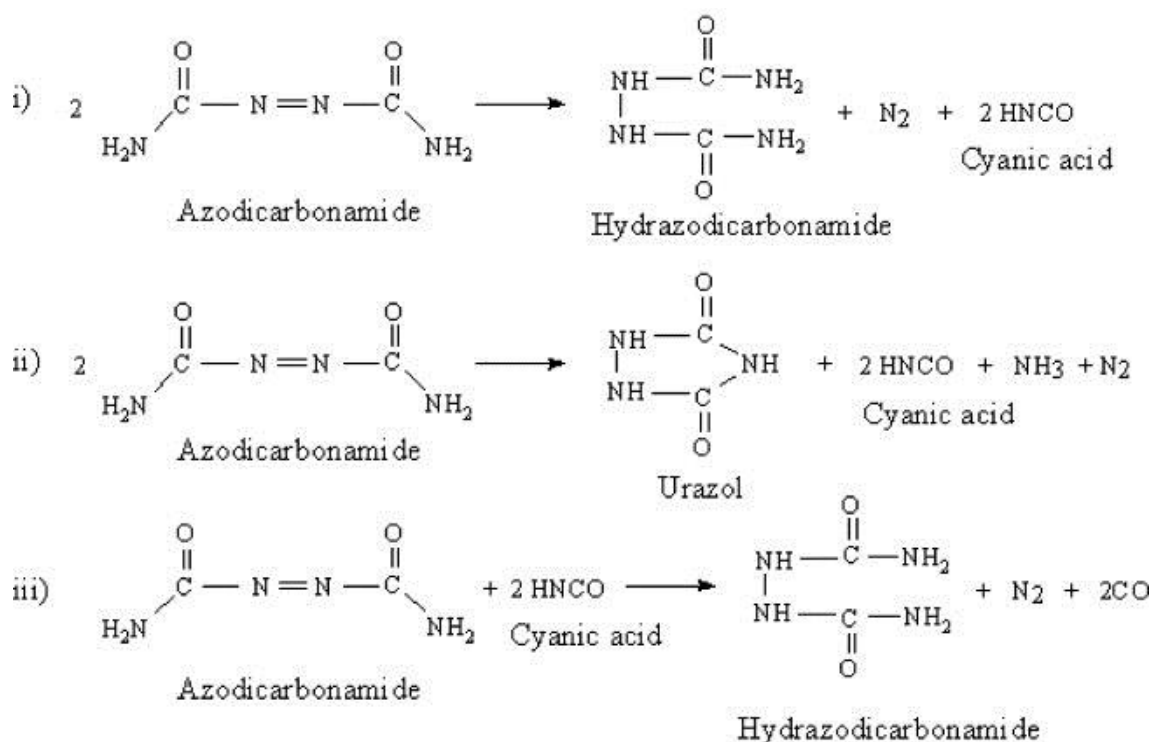


Figura 7 Reacciones posibles de descomposición de la ADC.

Como se puede ver en la Figura 7, la reacción de descomposición de la azodicarbonamida, que es exotérmica, genera una serie de residuos sólidos. Estos residuos son, expresando sus cantidades en % en masa relativa a la masa de ADC original: ácido cianúrico (20.0%), biurea (12.2%) y urazol (12.2%). El resto de residuos acaban descomponiéndose en gas a la temperatura de trabajo, siendo mayoritarios el nitrógeno molecular (16% de la masa original de ADC) y el monóxido de carbono, (4%). Otros gases presentes en menor cantidad son amoníaco o dióxido de carbono. [10]

Para el caso particular de espumas producidas a partir de agentes espumantes químicos, que son los utilizados este trabajo, los tres métodos de producción más utilizados son la extrusión directa, el moldeo por compresión y el moldeo por compresión en dos etapas.

En este trabajo se ha utilizado un proceso de producción que ha sido desarrollado en el propio grupo de investigación en el que se ha realizado esta investigación y que es una variante del tradicional moldeo por compresión. Este proceso es conocido como moldeo por compresión mejorado (“Improved Compression Moulding”, ICM) y en él se aplica simultáneamente cierto programa de presión y de temperatura sobre un molde autoexpandible que contiene el material precursor (mezcla del polímero y el agente espumante químico) y que permite fabricar materiales celulares a partir de polímeros no reticulados con forma definida y con un control preciso del grado de expansión.

Como se puede apreciar en la Figura 8, el agente espumante químico es mezclado con el polímero obteniéndose una mezcla sólida de ambos, que al introducirse en un molde y fundirse bajo presión en una prensa hidráulica, da lugar a distintos puntos de nucleación cuando se descomponen las partículas de agente espumante. Este proceso representado en la Figura 8 se describe con detalle en la sección 3.2.

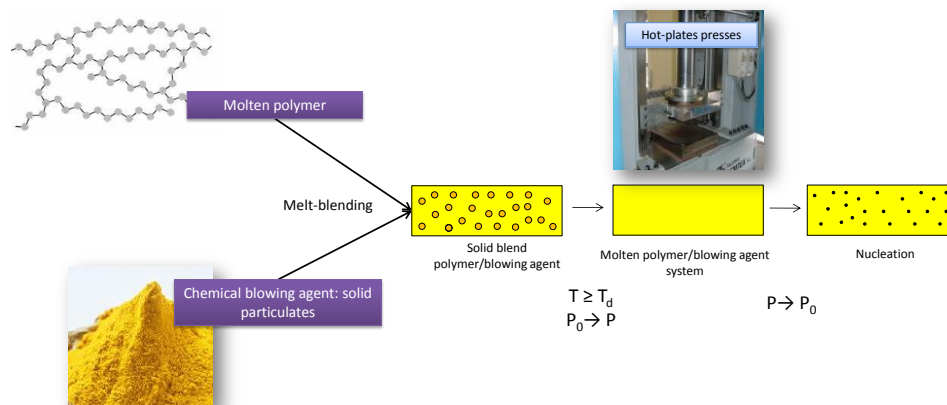


Figura 8 Esquema del proceso de fabricación de material celular con agente espumante químico mediante ICM.

2.3. Cuestiones termodinámicas y cinéticas de los procesos de espumado.

El conjunto que forman, durante el proceso de fabricación, el polímero fundido y la fase gaseosa puede interpretarse como un sistema termodinámico sujeto a las variaciones de presión y temperatura que se le impongan externamente. Este sistema tiende a la situación de

mínima energía y, por ello, a situarse en una configuración de equilibrio entre ambas fases. Ante pequeñas perturbaciones en el sistema, éste puede retornar lentamente a una situación de equilibrio por diversos mecanismos como: variación de la solubilidad del gas con la temperatura, difusión de gas hacia espacios libres... [1]

En este contexto, el espumado puede explicarse como un mecanismo de disipación de perturbaciones ante variaciones drásticas en las condiciones del sistema para llevar de nuevo al conjunto a un estado de equilibrio. Esta respuesta del sistema se produce cuando los cambios son tan bruscos que los mecanismos arriba citados no son capaces por sí solos de devolver al sistema al estado de equilibrio. Por ejemplo, una de las situaciones que llevan a este proceso es la reducción repentina de la presión que tiene lugar en los procesos de moldeo por compresión o espumado por extrusión directa cuando la presión se reduce al final de la fabricación.[8] Así, bien cuando el pistón de la prensa relaja la presión sobre el molde en el primero de los casos, o bien cuando la mezcla saturada de polímero y gas sale por la boca de la extrusora, en el segundo, la presión se reduce en varios órdenes de magnitud generando una mezcla sobresaturada; el mecanismo de espumado compensa este cambio respondiendo a la tendencia del estado sobresaturado de ajustarse hasta un estado estable.

Es útil, para una descripción cuantitativa del proceso, definir un parámetro que indique la presencia o no de un estado sobresaturado, que resulta condición necesaria para que se produzca el espumado. Este parámetro es el grado de sobrecalentamiento (SH , por sus siglas en inglés), dado por:

$$SH = K_H \cdot W_g - P \quad (4)$$

donde W_g es la fracción másica de gas en el polímero fundido, P es la presión externa a la que se somete el sistema y K_H es la constante de Henry, característica de cada gas, determinada por la ley de Henry, que puede expresarse como:

$$K_H = \frac{P_g}{W_g} \quad (5)$$

siendo a su vez P_g la presión parcial del gas a la temperatura del proceso.

Un valor de SH igual a 0 implica una situación de equilibrio, mientras que un cambio en las condiciones de presión o temperatura del sistema producirá variaciones en este parámetro. Valores distintos de cero indicarán la tendencia del sistema a reajustarse por medio de los procesos arriba citados (difusión, nucleación, crecimiento de las celdas...), siendo esta condición determinante para que se produzca el espumado del material.[11]

Partiendo de un estado de equilibrio en que $SH = 0$, formas de conseguir condiciones propicias para el espumado del material serían:

- Reducción de la presión:

$$K_H \cdot W_g > P \Rightarrow SH > 0 \quad (6)$$

- Aumento de la temperatura:

$$\uparrow T \Rightarrow \uparrow K_H \Rightarrow K_H \cdot W_g > P \Rightarrow SH > 0 \quad (7)$$

Estas deducciones teóricas no siempre se verifican en la práctica. Por una parte, en los procesos industriales de producción, tanto la presión como la temperatura varían a lo largo de la fabricación y, por ello, SH se convierte en una variable dinámica más. Por otra, pueden darse casos donde se verifique que SH es ligeramente mayor que cero y, sin embargo, no exista nucleación visible.

Para que la nucleación, inicio del espumado, sea eficiente y las nacientes burbujas no colapsen, la presión interior en ellas debe compensar la presión que ejerce sobre ella el polímero fundido. Considerando una geometría esférica de la celda, esta presión (P_B) será:

$$P_B = P + \frac{2\sigma}{R_B} \quad (8)$$

donde P es la presión circundante, σ la tensión superficial y R_B el radio de la burbuja.

En cuanto a la cinética del proceso, uno de los fenómenos que tiene lugar durante la fabricación del material celular es la difusión del gas de la matriz polimérica a las incipientes burbujas a causa de la diferencia de concentraciones. A medida que crecen las celdas, su concentración de gas es menor y esto fomenta la difusión de parte del gas disuelto entre la matriz polimérica hacia el interior de la celda.

Esta transferencia de masa de gas hacia el interior de las burbujas es más notable cuanto mayor sea la temperatura (T), siguiendo la ecuación de Arrhenius, como se desprende de la definición del coeficiente de difusión (D):

$$D(T) = D_0 \cdot e^{\left(\frac{-\Delta E}{R \cdot T}\right)} \quad (9)$$

donde D_0 es un parámetro característico del material, ΔE es la energía de activación, también propia de cada material, y R es la constante de los gases ideales.

Considerando el proceso de formación de estructuras bimodales, objeto de estudio en este trabajo, la difusión es un parámetro interesante ya que la formación de celdas no es un proceso súbito al levantarse el pistón de la prensa sino que se está produciendo durante minutos, mientras el polímero permanece fundido. Estudiar en profundidad la influencia de este coeficiente en los procesos seguidos podría mejorar la precisión de los modelos teóricos utilizados.

Durante el proceso de crecimiento de las celdas, la expansión de éstas alcanza un punto en que su evolución deja de ser independiente y las paredes entre celdas entran en contacto. En este punto, las celdas originalmente esféricas ven deformada su geometría (ver Figura 9). Esto sucede irremediabilmente en materiales celulares con grado de expansión mayor que 4, como en los que se estudiarán a lo largo de este trabajo. [1]

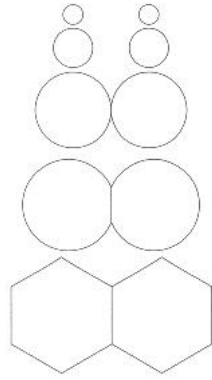


Figura 9 Representación del crecimiento de celdas independientes que acaban entrando en contacto.

El contacto entre celdas vecinas produce el estrechamiento de las paredes y su eventual ruptura. El fenómeno de coalescencia entre celdillas se da cuando la presión interna de las celdas supera la capacidad de retención de las debilitadas paredes. El gradiente de presión provoca que, ante la fusión de celdas, las celdas pequeñas pasen a formar parte de las celdas mayores. Este hecho produce estructuras con menos resistencia a esfuerzos mecánicos.

Con el desarrollo anterior puede comprenderse el interés de la búsqueda de estructuras bimodales en los materiales celulares: una vez alcanzado el punto en que las celdas empiezan a hacer contacto, la única forma de reducir el peso del material (aumentando la cantidad de gas) sin que las celdas colapsen es la introducción de una segunda población de celdas de menor tamaño. Esta doble población celular proporcionaría una compactibilidad superior sin dañar la estructura celular, por lo que se hace preciso controlar su proceso de generación.

3. Desarrollo experimental.

3.1. Materiales de partida.

Para la fabricación de materiales celulares basados en poliolefinas mediante ICM se han utilizado una matriz polimérica en base de polietileno de baja densidad (LDPE) y azodicarbonamida como agente espumante químico. La elección de esta matriz polimérica es debida a la alta resistencia en fundido que presenta el LDPE, la cual permite minimizar posibles fenómenos de degeneración de la estructura durante la fabricación que pudieran esconder lo que sucede en la etapa de nucleación y, con ello, los verdaderos motivos de generación de la estructura bimodal.

El grado de LDPE utilizado (LDPE PE003) ha sido suministrado por REPSOL mientras que la azodicarbonamida (POROFOR M-C1) ha sido suministrada por LANXESS.

Los productos elegidos presentan las propiedades y características que aparecen en las tablas 1 y 2 y que han sido obtenidas de las correspondientes hojas técnicas del fabricante. [12][13]

Propiedad	Valor	Unidad	Método de medida
Índice de fluidez (190°C, 2.16kg)	2	g/10 min	ISO 1133
Densidad (23°C)	920	kg/m ³	ISO 1183
Resistencia a la tracción en el punto de fluencia (DM/DT)	10 / 10	MPa	ISO 527-3
Resistencia a la tracción en el punto de rotura (DM/DT)	29 / 20	MPa	ISO 527-3

Tabla 1 Propiedades del LDPE PE003.

Propiedad	Valor	Unidad	Método de medida
Tamaño medio de partícula	3.9±0.6	µm	POR 41b
Contenido de ADC	99.3	%	Bayer 107D
Temperatura de descomposición	210	°C	K 13p
Densidad	1.65	g/cm ³	DIN ISO 787
Gas Yield (T=210°C)	228	ml/g	PAD14

Tabla 2 Propiedades de la ADC/M-C1

3.2. Proceso de fabricación.

Para fabricar las espumas en base LDPE se ha utilizado un proceso productivo que consta de tres etapas fundamentalmente (ver Figura 10): en primer lugar se realiza una mezcla en fundido del polímero con el agente espumante, en segundo lugar se realiza un proceso de termoconformado para poder obtener precursores sólidos con una determinada forma y dimensiones y, finalmente, se realiza el proceso de espumado mediante moldeo por compresión mejorado (ICM). A continuación se explican con más detalle cada una de estas etapas.

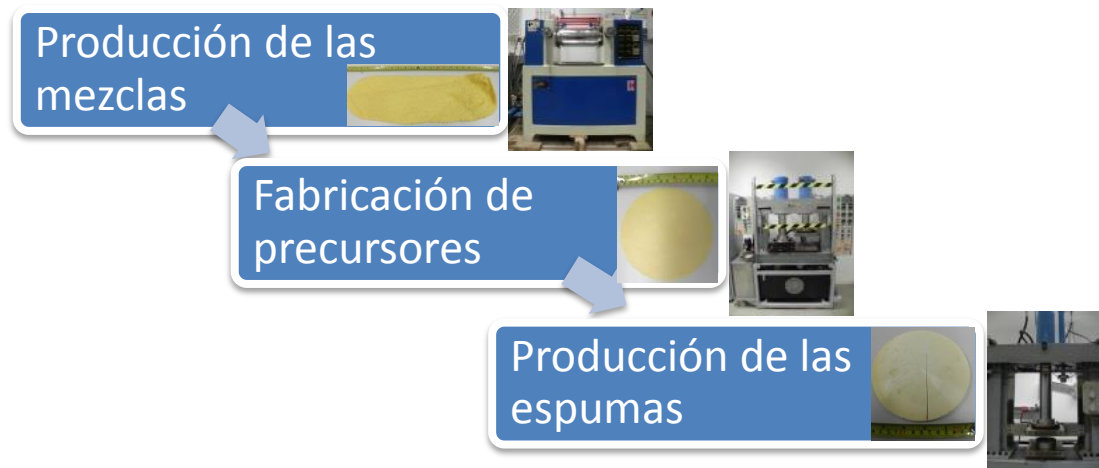


Figura 10 Esquema del proceso de fabricación y sus sucesivas etapas, junto a fotografías de la maquinaria utilizada y los materiales obtenidos en cada una de ellas.

3.2.1. Producción de la mezcla LDPE-azodicarbonamida.

Se utilizó un porcentaje de ADC del 3% ya que esta concentración de agente espumante es capaz de generar la cantidad de gas necesaria para formar estructuras bimodales en las mismas condiciones de proceso empleadas en el artículo de A. Lopez-Gil y colaboradores.[5]

El proceso de mezcla polímero-agente espumante se ha llevado a cabo en un tren de laminación ("roll-mill") FYI DW5110 como el que aparece en la Figura 11 a). En este equipo, el polímero se funde al calentar los rodillos a 120°C y esto permite la adición manual de la ADC en polvo, que se mezcla repetidamente durante 10 minutos hasta elaborar una lámina como la mostrada en la Figura 11 b). Esta lámina podrá tener el grosor que se desee, siendo en este caso de aproximadamente 5mm.

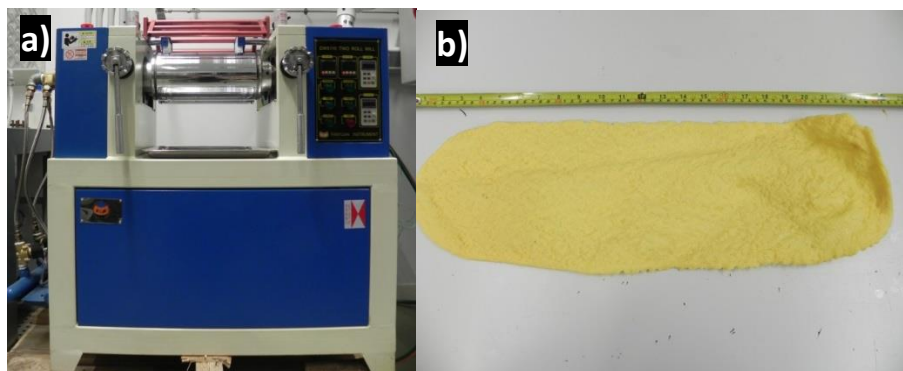


Figura 11 a) Tren de laminación utilizado; b) Lámina de mezcla LDPE-ADC obtenida

3.2.2. Fabricación de los precursores.

Las planchas de material obtenidas en el paso anterior se someten a un proceso de termoconformado en una prensa de platos fríos y calientes como la mostrada en la Figura 12 usando un molde como el de la Figura 13 con el objetivo de obtener precursores sólidos con una forma y dimensiones idénticas a la de la cavidad del molde de espumado (espesor=2 mm; diámetro=150 mm).



Figura 12 Prensa para termoconformado. Se observa el plato frío (izquierda) y el plato caliente (derecha).

Para este proceso se ha empleado una temperatura de 140°C, garantizando que el polímero se reblandece mientras que el agente espumante queda lejos de su umbral de descomposición (ver Tabla 2), y una presión de 10MPa.



Figura 13 Representación esquemática del molde introducido en la prensa para el termoconformado.

El primer paso del proceso será dejar el molde con el material en base LDPE+ADC en el plato caliente de la prensa durante 6 minutos a 140°C y presión atmosférica, para que el polímero se reblandezca. Después, se aplica una presión de 10MPa durante 5 minutos, de modo que el material queda compactado con la forma deseada. El proceso termina con el paso del molde al plato frío de la prensa, el cual está refrigerado por un circuito de agua a temperatura ambiente; el enfriamiento se llevará a cabo durante 5 minutos, durante los cuales se seguirán ejerciendo 10MPa de presión. La tabla 3 recoge los parámetros de proceso utilizados para generar los precursores. La Figura 14 muestra un ejemplo del tipo de materiales obtenidos.

Etapa	Temperatura (°C)	Presión(MPa)	Tiempo (min)
1	140	0.1	6
2	140	10	5
3	30	10	5

Tabla 3 Variables seleccionadas durante el proceso de termoconformado

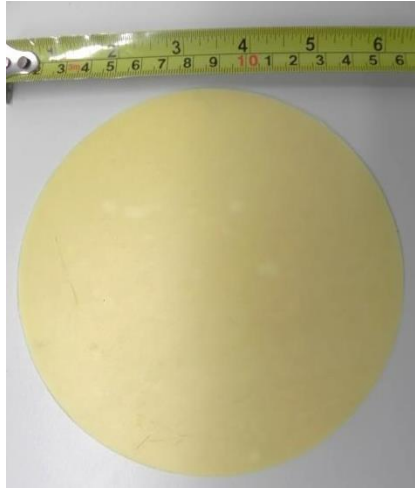


Figura 14 Precursor obtenido tras el proceso de termoconformado (150mm de diámetro, 2mm de altura).

3.2.3. Producción de las espumas.

Una vez obtenidos los precursores, se procede a la fabricación de las distintas muestras de material celular en una prensa hidráulica con platos calefactores, utilizando el método ICM (*Improved Compression Moulding*) desarrollado por el laboratorio CellMat de la Universidad de Valladolid.[14][15]

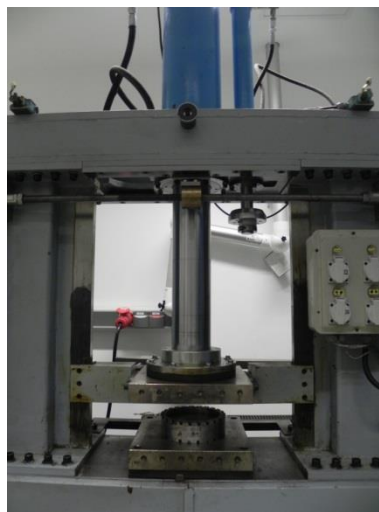


Figura 15 Prensa de plato caliente utilizada en la producción. Entre los platos, colocado el molde de ICM.

En este método, cuyo esquema puede observarse en la Figura 16, se generan muestras celulares de forma cilíndrica en el interior de un molde herméticamente cerrado y autoexpandible. El molde en que se introduce el precursor está dotado de un pistón (1), de una pieza metálica anular que limita el movimiento de éste (2) y de un anillo expansor que establece la capacidad de expansión del material celular en función de su altura (3). De esta manera es posible controlar de forma precisa el grado de expansión del material celular ya que se pueden utilizar anillos con diferentes alturas. Las juntas de caucho (4) que hay tanto en la base como en el extremo superior mantienen el molde sellado durante todo el proceso, asegurando que no se pierde material fundido durante el mismo de modo que la densidad resultante sea la que se pretende fabricar.

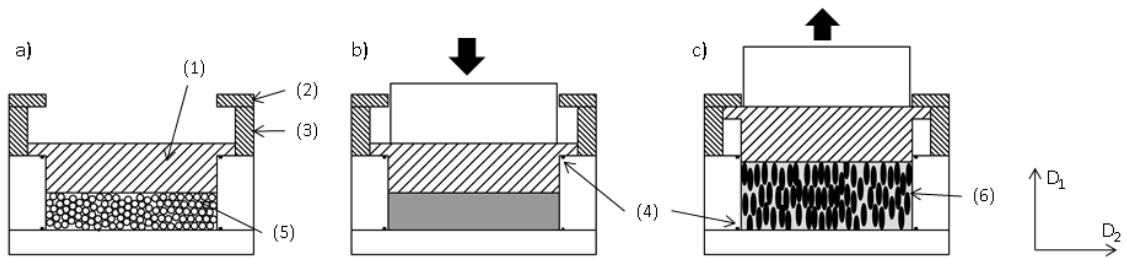


Figura 16 Etapas del proceso de espumado mediante moldeo por compresión mejorado (ICM). D_1 es el eje de expansión y D_2 un eje perpendicular a éste.

Tras realizar el montaje de estos elementos, el molde se llena con la masa de polímero bien en forma de gránulos (5) o bien mediante las planchas sólidas obtenidas por termoconformado, como en este caso (ver Figura 14). El molde se cierra e introduce en la prensa y se mantiene bajo presión (la cual es teóricamente suficiente como para disolver en el polímero todo el gas generado) el tiempo necesario para que descomponga el agente espumante. Este tiempo se ha variado entre las muestras fabricadas a diferentes presiones hasta garantizar un grado de expansión constante, como se recoge en la Tabla 4, ya que la transferencia térmica depende de la presión de trabajo.[3]

Tras el período de tiempo establecido para cada muestra, se retira la presión ejercida por la prensa de forma súbita, de tal manera que se produce la expansión del material celular. Este crecimiento será restringido por el anillo de expansión (3) que en el presente trabajo tendrá 12mm de altura (por lo que deberían obtenerse materiales celulares con un grado de expansión teórico 5 y con una densidad de 182kg/m^3). La densidad del polietileno de partida es de 920 kg/m^3 . La Figura 17 muestra una imagen del precursor de partida de 2mm de espesor y de la espuma final de 10 mm de espesor.

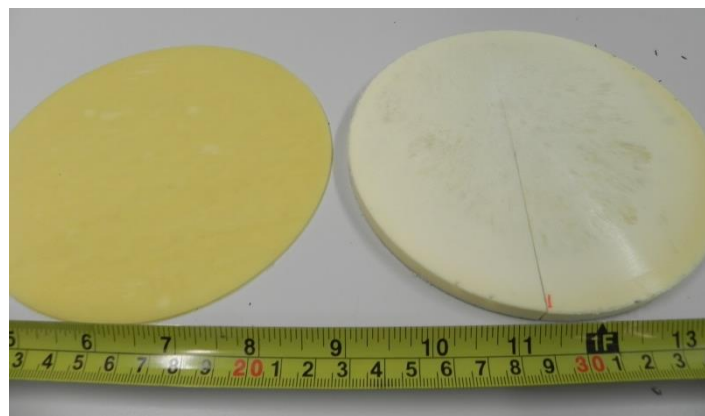


Figura 17 Espuma resultante tras el proceso de fabricación (derecha) en comparación con el precursor del que se parte (izquierda). La altura de cada muestra variará según el grado de expansión alcanzado.

Como puede verse en la Tabla 4, se fabricaron una serie de muestras a distintas presiones en el intervalo entre 0.5 y 7.5MPa con el objetivo de buscar la presión umbral a partir de la cual aparece la doble población, uno de los principales objetivos de este trabajo. En todos los casos, la temperatura se mantuvo constante para evitar introducir nuevas variables al estudio, complicando la interpretación de resultados. De esta manera, se realizó el estudio en todo el

rango de presiones que permitía la maquinaria utilizada, asegurando que el espectro era lo suficientemente amplio para registrar la presión umbral, fuera cual fuese su valor.

Muestra	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Tiempo (min)
1	200	0.5	24
2	200	1.5	22
3	200	3.5	20
4	200	5.5	18
5	200	7.5	17

Tabla 4 Parámetros de fabricación de las muestras estudiadas a distintas presiones. Los tiempos se modificaron para asegurar una transferencia térmica similar en todos los experimentos.

Para tratar de entender el proceso por el que tiene lugar la doble población y aportar más información acerca del motivo por el que se producen (por engrosamiento de las celdas, por deterioro de la estructura celular o por una primera nucleación mientras la prensa aún ejerce presión, como se argumentó en el trabajo de A. López et al. [5]), se realizaron varias cinéticas (espumas fabricadas en distintos tiempos) a 0.5MPa y a 7.5MPa, cuyos parámetros de fabricación aparecen en la Tabla 5.

Muestra	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Tiempo (min)
1.1	200	0.5	15
1.2	200	0.5	18
1.3	200	0.5	20
1.4	200	0.5	22
1.5	200	0.5	24
2.1	200	7.5	13
2.2	200	7.5	15
2.3	200	7.5	17

Tabla 5 Parámetros de fabricación de las muestras de las cinéticas realizadas.

Durante los procesos de espumado, la presión ejercida por la prensa y la temperatura registrada del molde fueron sistemáticamente registradas para su posterior estudio. Conocer la evolución de estas variables durante la fabricación permitirá fundamentar con precisión las conclusiones del estudio. Más adelante se expondrán en detalle los análisis realizados sobre estos valores, si bien puede apuntarse a que los registros de presión serán fundamentales para explicar la formación de la doble población de celdas, así como los registros de temperatura serán clave para interpretar la descomposición del agente espumante y, por tanto, la producción de gas.

El programa informático que controla la prensa hidráulica (Figura 18) permite también medir y grabar de forma prácticamente continua (una medida por segundo) los valores de la presión ejercida por el pistón sobre el molde. A su vez, este programa registra otros parámetros de interés como el desplazamiento del pistón, que será útil para comprobar en qué casos las celdas recién formadas vencen la presión del pistón produciéndose un movimiento del mismo cuando aún no se ha relajado la presión.

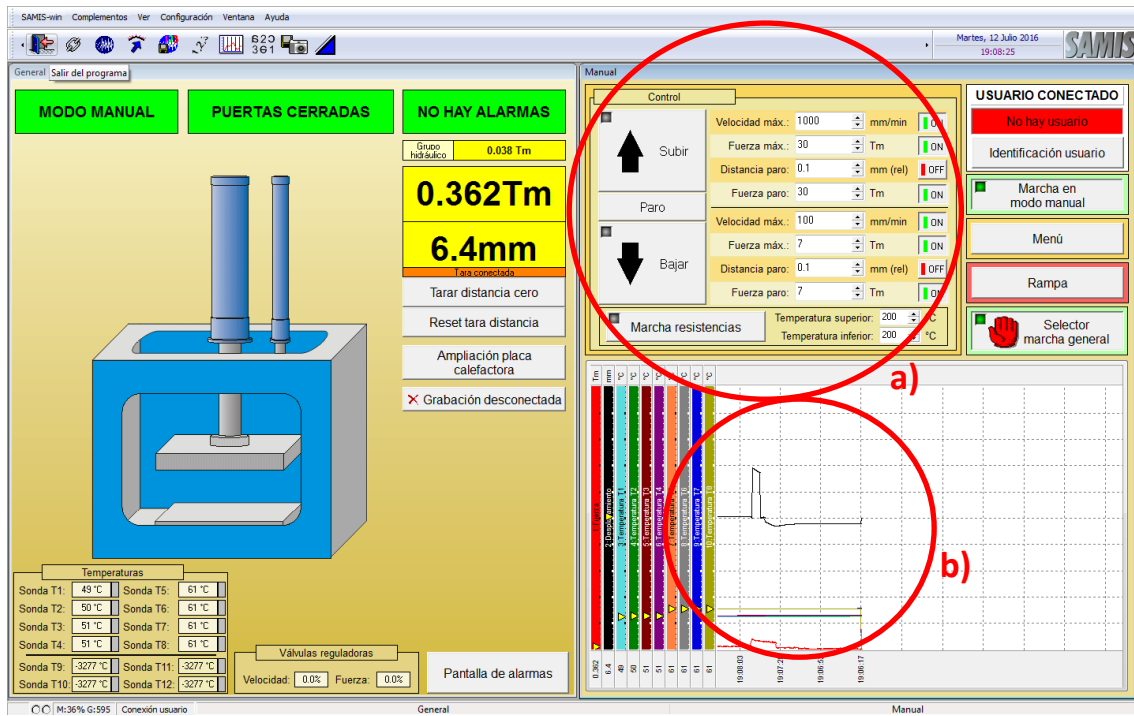


Figura 18 Captura del programa informático de registro de parámetros de la prensa. Se ven los controles [a)], así como los registros gráficos, de la fuerza ejercida, desplazamiento del pistón, temperatura del plato etc [b)].

La temperatura a la que se ve sometido el molde se registra con un termopar y una tarjeta de adquisición de medidas PICO TC-08 conectada a un ordenador, a través del programa informático PicoLog. Hay que tener en cuenta que la temperatura registrada no es exactamente la del polímero ya que la medida se realiza sobre un pequeño orificio en el cuerpo del molde, donde se introduce el termopar. Los valores reales en el interior del molde serán, por tanto, algo diferentes que los medidos por el termopar. No obstante, dado que todos los puntos de la gráfica tienen el mismo error, la evolución de la temperatura y su tendencia a crecer o estabilizarse quedarán correctamente caracterizadas.

3.3. Técnicas de caracterización.

3.3.1. Medida de la densidad y grado de expansión.

Garantizar que las espumas alcanzan la expansión deseada asegura que el estudio de las muestras se produce en condiciones de igualdad en la fabricación. Es preciso, para ello, determinar el grado de expansión del material celular y por tanto su densidad, para lo que se ha recurrido al método geométrico. Se utiliza en este caso un calibre de precisión 0,01mm para medir el volumen inicial y final del material. Así, se toma la medida del espesor del disco sobre distintos puntos de éste, como se muestra en la Figura 19, para tener en cuenta posibles diferencias en el grado de expansión dentro de cada muestra:

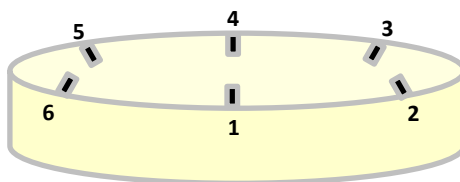


Figura 19 Puntos de medida de la altura de la espuma.

En este tipo de espumas, puede calcularse el grado de expansión del material como el cociente de alturas, ya que el resto de dimensiones implicadas (diámetro) se mantienen constantes al tratarse de un proceso de expansión unidireccional:

$$ER = \frac{h_{espuma}}{h_{precursor}} \quad (10)$$

Por otra parte, haciendo uso de la ecuación (3) y conocida la densidad del precursor sólido de partida (920kg/cm^3), se halla la densidad de la espuma, ρ_{espuma} .

3.3.2. Termogravimetría (TGA).

El análisis termogravimétrico da cuenta de la variación de masa que sufre una muestra, debido entre otros a procesos de descomposición térmica del agente espumante o a procesos de degradación del polímero, al aplicársele determinado programa térmico. Estos estudios se llevan a cabo en una Balanza Termogravimétrica Mettler Toledo TGA/SDTA851e, que incorpora una balanza de gran precisión y un horno programable, con gran precisión en la medida de la temperatura y sus variaciones. Para que no haya interacciones con el entorno a lo largo del análisis, éste se realiza en atmósfera de nitrógeno, no reactivo.



Figura 20 Balanza termogravimétrica utilizada en este trabajo.

El análisis puede realizarse en función del tiempo, manteniendo la temperatura constante en un valor dado, en cuyo caso se denomina análisis isoterma o bien en función de la temperatura, haciendo que ésta evolucione según un programa diseñado a partir de las necesidades de cada investigación; en este caso, se habla de análisis dinámico.

En este trabajo se han realizado varios análisis dinámicos: por una parte, para comprobar la homogeneidad en la composición de las distintas planchas de mezcla de LDPE+ADC producidas con el tren de laminado, en los que se sometieron las muestras a una temperatura que aumentaba de 50°C a 830°C a 20K/minuto para observar la descomposición primaria del agente espumante, las descomposiciones de sus residuos sólidos así como la degradación de la matriz polimérica. Este análisis se realizó para determinar la cantidad de ADC en distintos puntos de las mezclas y comprobar el grado de homogeneidad entre ellas (parámetro muy importante en este estudio). Por otra parte, para estudiar en detalle la descomposición de la ADC que sucede durante el espumado y reproducir este proceso, se sometió la mezcla a un calentamiento de 50°C a 200°C en 15 minutos, manteniendo después la temperatura

constante en 200°C durante 30 minutos con objeto de descomponer el total de agente espumante. Esta parte isoterma se realiza para observar la cantidad de ADC que se descompone con el tiempo y poder obtener datos con los que modelizar la presión generada por el gas. Las curvas obtenidas con cada programa se mostrarán en la sección 4.1.

3.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de imagen.

Para caracterizar las estructuras celulares, se utiliza un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-820 (Figura 21). De cara a preparar las muestras, las espumas se fracturan en nitrógeno líquido para mantener la integridad estructural. Dado que las espumas de polietileno no son conductoras, se deposita sobre la superficie de las muestras una fina película de oro.



Figura 21 Fotografía del microscopio electrónico de barrido utilizado en este trabajo.

La gran profundidad de campo de este aparato permite enfocar con precisión una gran parte de la muestra, pudiendo obtenerse imágenes panorámicas de las secciones deseadas, como se observa en la Figura 22.

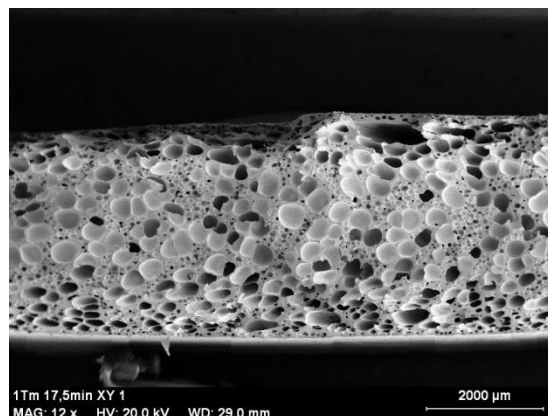


Figura 22 Ejemplo de imagen obtenida de una sección completa de material celular.

Por medio de esta microscopía electrónica se obtendrán imágenes en las que se caracterizará la estructura de las celdas a través de parámetros como el tamaño de celda (ϕ), la densidad de celdas (N_v), el ratio de anisotropía ($A_{y/x}$) etc. Para su medida se utilizará una macro desarrollada en el grupo de investigación CellMat en el entorno del programa de análisis de imágenes FIJI/ImageJ [16], mediante el cual se estudiarán imágenes de cada muestra obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM). En esta macro, se sigue una

metodología elaborada por el grupo de investigación en el que se desarrolla el trabajo, basada en un análisis interactivo entre la macro y el usuario. [17]

- Tamaño medio de celda (ϕ).

El diámetro medio de cada celda (ϕ_{2D}) es obtenido trazando ocho diámetros celulares en ocho ángulos distintos y calculando el promedio. A su vez, se pueden implementar correcciones para obtener el tamaño medio tridimensional de cada celda (ϕ_{3D}). [17] También se obtiene un tamaño de celda promedio de cada espuma entre el total de celdas que aparecen en la imagen.

- Distribución del tamaño de celdas.

El programa informático utilizado para analizar las imágenes proporciona diversos datos estadísticos sobre la distribución de tamaños de celda, como la desviación estándar (SD):

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_i^n (\phi_i - \phi_{2D})^2}{n - 1}} \quad (11)$$

donde ϕ_i es el tamaño medio de la celdilla i ésima, ϕ_{2D} es el tamaño promedio del total de celdas y n es el número total de celdas analizadas en la imagen.

Calculando la proporción entre SD y ϕ_{2D} se obtiene una idea de la homogeneidad de la distribución de tamaños celulares. Valores pequeños de dicho ratio están asociados a distribuciones homogéneas mientras que valores cercanos o mayores que la unidad son característicos de distribuciones heterogéneas.

- Coficiente de asimetría (AC).

Este parámetro informa sobre la forma de la distribución de tamaños celulares, definiéndose como:

$$AC = \frac{\sum_i^n (\phi_i - \phi_{2D})^3}{n \cdot (SD)^3} \quad (12)$$

Un valor negativo de AC significa que las celdas pequeñas están más alejadas del valor de celda promedio que las grandes, mientras que un valor positivo implica la situación opuesta.

- Ratio de anisotropía ($A_{y/x}$).

Un aspecto clave a tener en cuenta de cara a comprender las propiedades estructurales del material es la desviación de la geometría celular respecto a una geometría esférica. Esto viene determinado por el ratio de anisotropía, que mide la relación entre el mayor diámetro de cada celda y el diámetro en una dirección perpendicular. En el caso de espumas polimérica en las que la expansión se restringe a una única dirección, el diámetro mayor suele coincidir con la dirección de expansión del material (como es el caso de las espumas obtenidas en este trabajo). [18]

Según sea el valor de $A_{y/x}$ igual, mayor o menor que la unidad la situación corresponderá, respectivamente, a celdas isotrópicas, celdas anisótropas con eje mayor paralelo a la dirección de expansión o celdas anisótropas con eje mayor perpendicular a la dirección de expansión (Figura 23). Siendo ϕ_1 y ϕ_2 los diámetros en la dirección de expansión y en una perpendicular a ella, respectivamente, $A_{y/x}$ se define como:

$$A_{y/x} = \frac{\phi_1}{\phi_2} \quad (13)$$

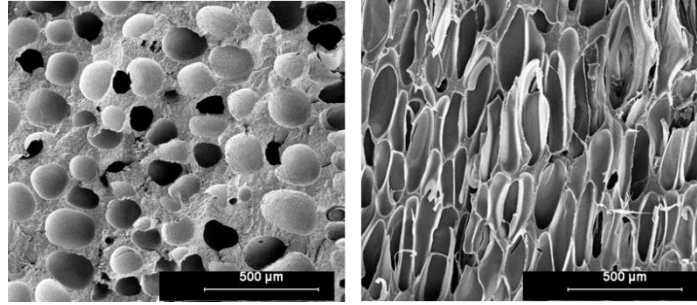


Figura 23 Celdas isotrópicas con $A_{y/x} \approx 1$ (izquierda) y celdas anisótropas con $A_{y/x} \approx 2$ (derecha).

- Densidad de celdas (N_v).

Se define como el número de celdas por unidad de volumen del material celular, que viene expresado por:

$$N_v = \frac{6 \cdot V_f}{\pi \cdot \phi_{3D}} \quad (14)$$

V_f , la fracción en volumen de gas (parámetro también conocido como porosidad), se puede calcular una vez conocidas las densidades de la espuma y del material sólido:

$$V_f = 1 - \frac{\rho_{espuma}}{\rho_{sólido}} = 1 - \rho_{relativa} \quad (15)$$

- Densidad de puntos de nucleación:

Suponiendo que no se ha producido coalescencia durante el desarrollo del espumado (es decir, que las distintas celdas han crecido independientemente, sin que existan combinaciones de las mismas) se puede calcular el número de puntos de nucleación que había originalmente por unidad de volumen del material sólido.

$$N_0 = \frac{N_v}{1 - V_f} \quad (16)$$

A su vez, con los datos obtenidos en el programa informático se puede hallar la frecuencia relativa con que aparecen celdas con tamaños localizados en determinados rangos. El cálculo de esta frecuencia relativa (f_{rel}) con que aparece un determinado rango de tamaños celulares

puede ser realizado de forma simple según la ecuación 17, donde el número de celdas en ese rango de tamaños es $n_{tamaño}$ y el número total de celdas viene dado por n_{total} . También, el cálculo puede ser ponderado respecto al área que ocupan las celdas (ver ecuación 21), obteniendo una frecuencia relativa ponderada que mejora la descripción de la estructura celular y evita resultados distorsionados en espumas con estructura bimodal.

$$f_{rel} = \frac{n_{tamaño}}{n_{total}} \quad (17)$$

Conocidos los valores del diámetro medio y el ratio de anisotropía, y aproximando la celda a una elipse del modo mostrado en la Figura 24, puede calcularse de forma aproximada la dimensión de los semiejes mayor y menor de la elipse:

$$\begin{cases} \phi_{2D} = \frac{y + x}{2} \\ A_{y/x} = y/x \end{cases} \quad (18)$$

De modo que despejando las incógnitas del sistema de ecuaciones se obtiene:

$$\begin{cases} x = \frac{2 \cdot \phi_{2D}}{1 + A_{y/x}} \\ y = x \cdot A_{y/x} \end{cases} \quad (19)$$

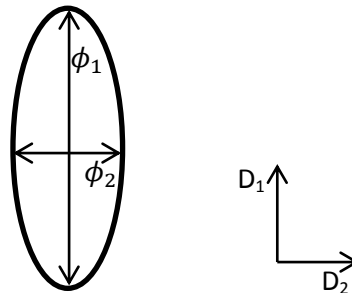


Figura 24 Aproximación de la celda a una elipse y tamaño de la misma en el eje de expansión (D_1) y en dirección perpendicular (D_2).

Utilizando la fórmula del área de la elipse que aparece en la ecuación 20, se puede calcular el área de cada una de las celdas.

$$A_{elipse} = \pi \cdot \frac{y}{2} \cdot \frac{x}{2} \quad (20)$$

Así, el valor utilizado para estudiar cuantitativamente la existencia o no de doble población en la espuma es la frecuencia relativa con que aparecen distintos rangos de tamaños celulares. En este cálculo se utilizará un factor de corrección, detallado en la ecuación 21, para obtener la frecuencia, ponderada respecto al área, con que aparece un determinado rango de tamaño de celdas ($f_{ponderada_{tamaño}}$).

Para ello se han usado los datos aportados por el programa informático, como el número total de celdas (n_{total}) y otros derivados de ellos, como son el número de celdas en cada rango “i” de tamaños ($n_{tamaño(i)}$) o el porcentaje de área que ocupa, respecto al área total, un

determinado rango “i” de tamaños celulares ($\%área_{tamaño(i)}$). Esta herramienta permite crear tantas subdivisiones de tamaños celulares (en este caso, i) como detalle se quiera apreciar en la distribución de tamaños.

$$f_{ponderada_{tamaño}} = \frac{n_{tamaño}}{n_{total}} \cdot \frac{\%área_{tamaño}}{\sum_i \left(\frac{n_{tamaño(i)}}{n_{total}} \cdot \%área_{tamaño(i)} \right)} \quad (21)$$

Esta frecuencia ponderada se utiliza para evitar falsas lecturas en las distribuciones de tamaños. Dado que en las estructuras bimodales es característica la aparición de un gran número de celdas pequeñas que ocupan muy poco área en la imagen, y por tanto muy poco volumen en la espuma, una simple distribución basada en el número de celdas de un rango de tamaños sobrevaloraría la influencia de las celdas pequeñas, despreciando las celdas de gran tamaño que aparecen en menor número aunque sean las que contienen mayor volumen de fase gaseosa.

4. Resultados.

Esta sección se va a dividir en varios apartados en función de los resultados obtenidos con cada una de las técnicas de caracterización utilizadas explicadas en la sección anterior y dentro de cada apartado, en función de los objetivos planteados para este trabajo, como evaluar la evolución de la estructura bimodal con el tiempo a partir de cinéticas de espumado y obtener la presión umbral que permite generar estructuras bimodales a partir de la fabricación de espumas con el mismo grado de expansión y distintas presiones externas.

4.1. Análisis termogravimétrico.

En primer lugar, se realizó un análisis termogravimétrico dinámico de la forma expuesta en la sección 3.3.2. Los resultados se muestran en la Figura 25: se aprecia una primera pérdida de masa en la muestra a partir de los 220°C, fruto de la descomposición del agente espumante. Posteriormente, a partir de 400°C aparece una drástica pérdida de masa, correspondiente a la degradación del polímero.

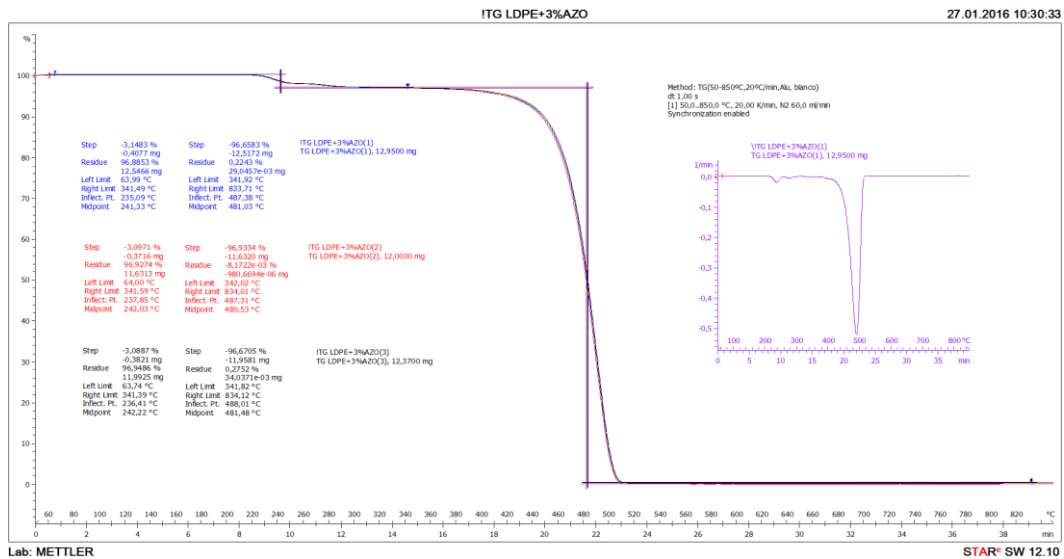


Figura 25 TGA de tres planchas distintas obtenidas en el tren de laminado.

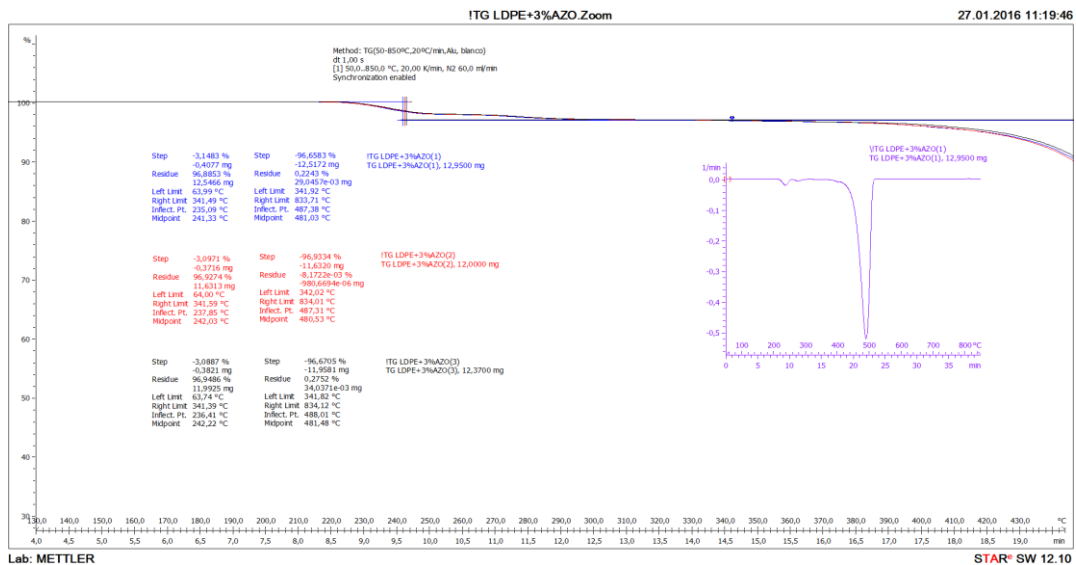


Figura 26 TGA ampliado para observar en detalle la pérdida de masa producida por la descomposición de la ADC.

La coincidencia de las curvas en la Figura 25, que se amplían en la Figura 26, viene a confirmar que los materiales tienen contenidos de ADC muy similares y, por tanto, que el método de fabricación en el tren de laminado es idóneo para conseguir alto grado de repetibilidad en la mezcla de componentes. Se elimina así una de las principales fuentes de error, que podría haber condicionado la totalidad de los resultados posteriores.

Por otra parte, se realizó una termogravimetría simulando el programa térmico que sufre la muestra durante la producción de la espuma en la prensa hidráulica, cuyo resultado se puede observar en la Figura 27.

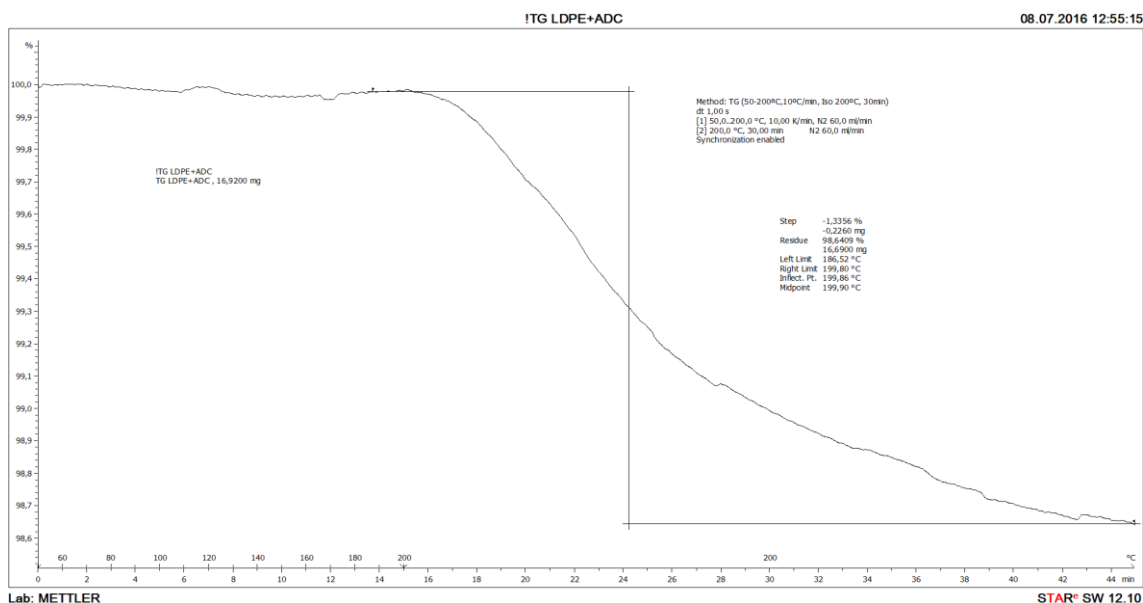


Figura 27 TGA siguiendo un programa térmico equiparable al sufrido durante el espumado.

En la Figura 27 se puede observar que la pérdida de masa durante todo el experimento (de 45 minutos de duración) no llega al 1,3% del total de la muestra. Recordando que la masa de agente espumante era del 3%, la conclusión es que no todas las reacciones de descomposición de la ADC tienen lugar en un programa térmico que sólo alcance los 200°C. En concreto, los residuos sólidos generados tras la primera descomposición de la ADC no se habrán descompuesto aún a 200°C de temperatura. Estos datos se utilizarán en la sección 4.5 para la modelización teórica del proceso.

4.2. Grado de expansión y densidad.

4.2.1. Cinéticas.

La determinación de la densidad de la espuma se realizó a partir de la Ecuación (3), conocidos los datos del grado de expansión y la densidad del precursor sólido. La densidad del sólido se determinó mediante picnometría de gases, resultando ser de 920kg/m³. El cálculo del grado de expansión se realizó de la forma indicada en el anterior apartado 3.3.1 y utilizando la Ecuación (15). Los resultados se expresan en la Figura 28 :

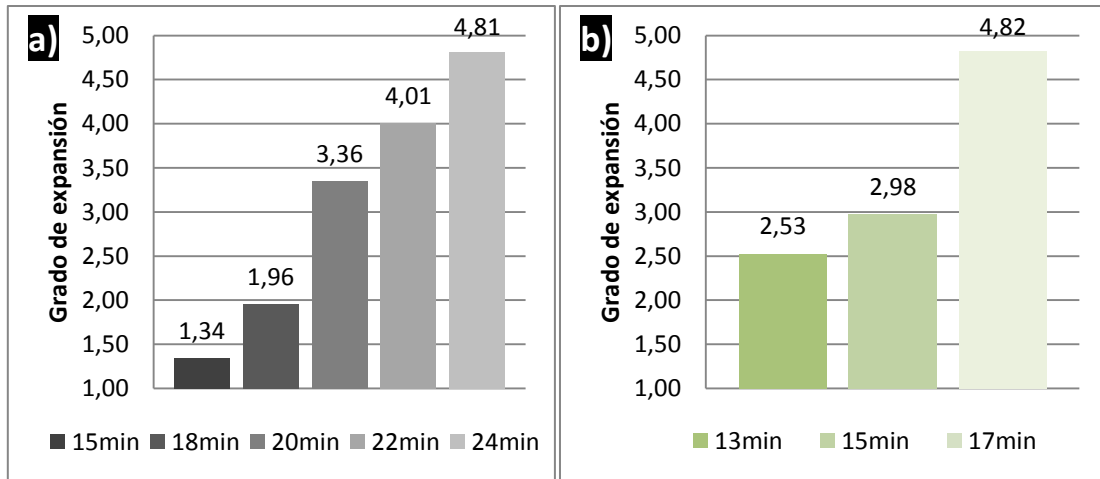


Figura 28 Grados de expansión de las muestras. a) Cinética a 0.5MPa; b) Cinética a 7.5MPa

Los resultados responden a lo esperado (bajos tiempos de fabricación implican bajos grados de descomposición de la ADC y por tanto el gas generado no es capaz de expandir el polímero hasta la altura establecida por el anillo de expansión) y confirman que las muestras mantenidas en la prensa durante más tiempo alcanzan prácticamente el grado de expansión objetivo de 5 marcado por el montaje del molde.

Con estos datos de grado de expansión, la densidad del material celular en cada muestra de las cinéticas es la que se observa en la Figura 29:

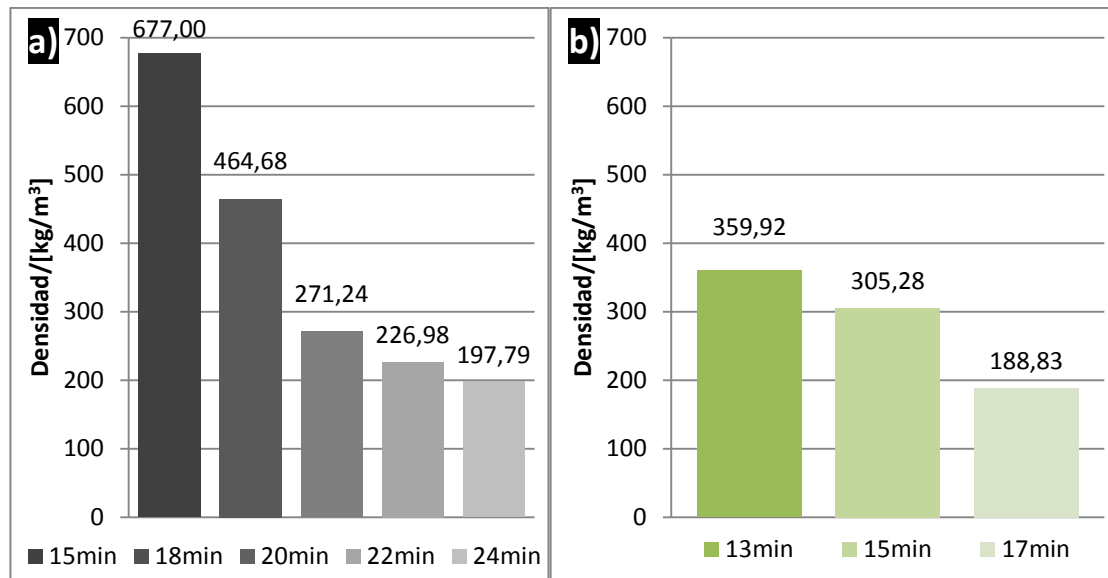


Figura 29 Densidad de las espumas. a) Cinética a 0.5MPa; b) Cinética a 7.5MPa

Así, se consigue el objetivo de estas pruebas a distintos tiempos de fabricación: producir muestras con distintas cantidades de gas generado por descomposición de ADC (como se vio en la Figura 27) y observar la evolución en el número y tamaño de celdas producidas en la primera y en la segunda nucleación (que se analiza más adelante). Por otra parte, consiguiendo muestras con diferente grado de descomposición de la ADC y, por tanto, con diferente grado de expansión, se obtiene información relativa a la evolución tanto de las celdas pequeñas como de las celdas grandes.

Es interesante destacar que el grado de expansión máximo (densidad mínima) se alcanza en tiempos claramente menores para los materiales fabricados con una presión de 7.5 MPa, ya que la mayor presión permite una mejor transferencia de calor. Este aspecto se detalla en la sección 4.3.1.

Si bien podría valorarse la opción de mantener más tiempo la muestra en la prensa para tratar de que descomponga toda la ADC, debe tenerse en cuenta el deterioro de la estructura que podría suponer debido a la coalescencia entre las celdas y al posible inicio de degradación del polímero.

4.2.2. Búsqueda de la presión umbral.

Para hallar la presión umbral a partir de la cual empieza a formarse la estructura bimodal (uno de los objetivos de este trabajo), se realizaron espumas a distintas presiones de modo que se alcanzara en todas ellas un grado de expansión igual, o lo más cercano posible, a 5. El grado de expansión es un parámetro que influye en la estructura celular, por lo que garantizar que las muestras alcanzan el mismo grado de expansión permite un análisis de la influencia de la presión sobre la estructura en igualdad de condiciones, sin introducir variaciones de una muestra a otra que puedan distorsionar los resultados medidos.

Como se observa en la Figura 30, se consiguieron en todos los casos muestras con un grado de expansión muy cercano a 5 y para ello se usaron las condiciones de fabricación de la Tabla 4.

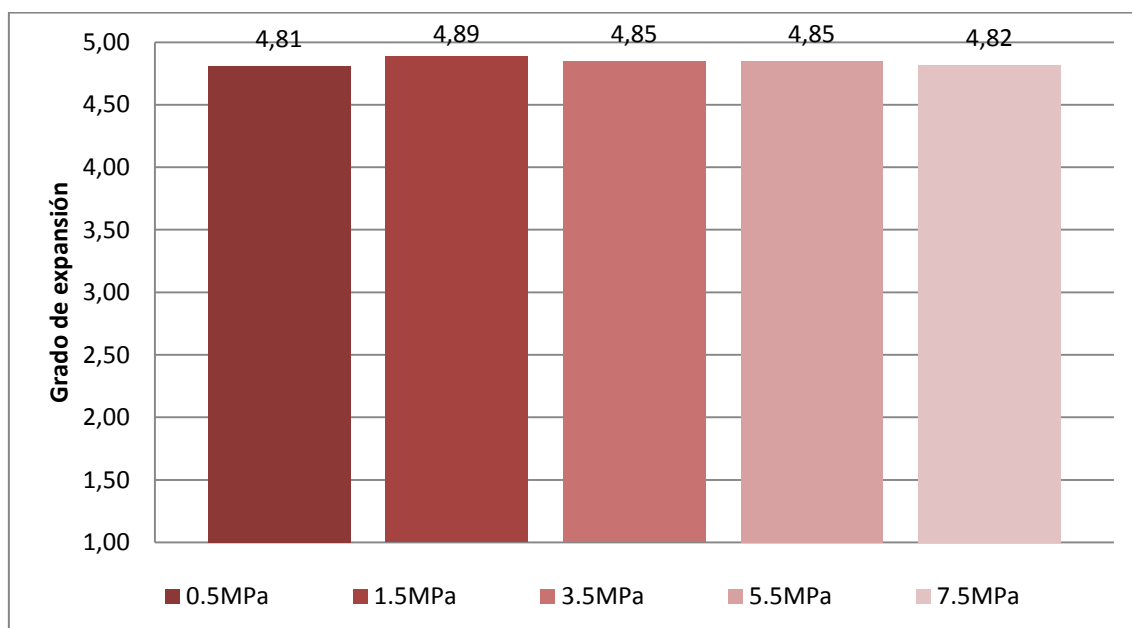


Figura 30 Grados de expansión de las muestras fabricadas a distintas presiones.

Con estos datos se determinó la densidad del material celular y, como era de esperar, se obtuvieron valores similares entre sí, del orden de 180kg/m^3 , como se aprecia en la Figura 31. Por tanto mediante el uso de las condiciones de fabricación optimizados en la Tabla 4 se han podido fabricar materiales con la misma densidad a pesar de haber usado diferentes presiones.

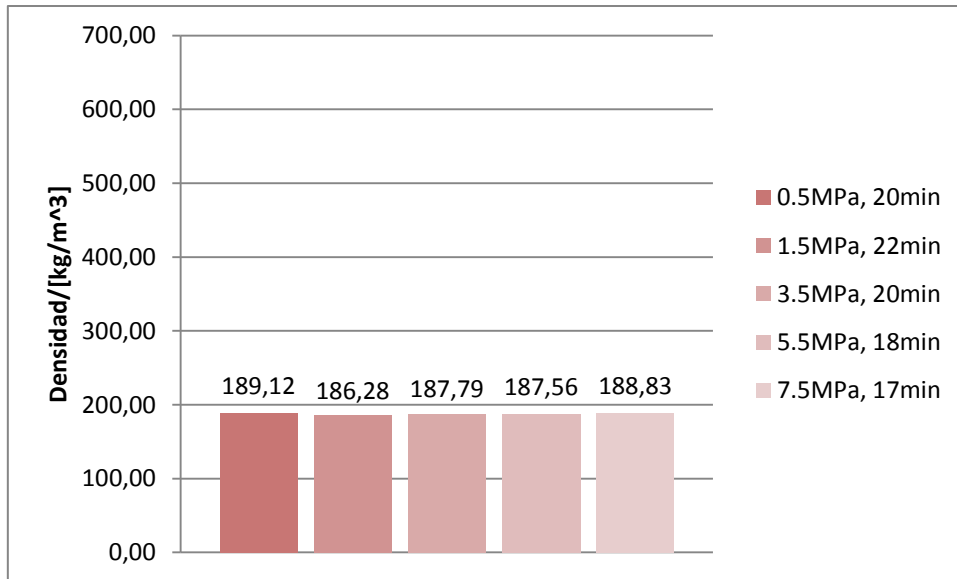


Figura 31 Densidad de las espumas fabricadas a distintas presiones.

4.3.Registros de presión y temperatura.

4.3.1. Cinéticas.

Como se indicó en la sección 3.2.3, es interesante registrar los valores de la temperatura durante el proceso de espumado para determinar en qué punto comienza a descomponerse el agente espumante. La evolución temporal de la temperatura en el caso de las cinéticas a 0.5MPa y a 7.5MPa puede observarse en la Figura 32:

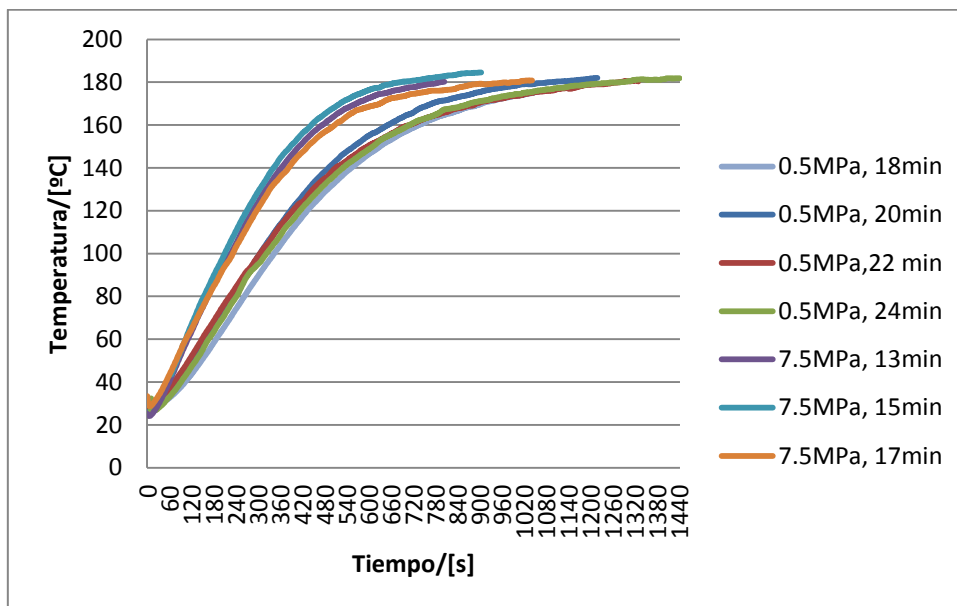


Figura 32 Evolución temporal de la temperatura en ambas cinéticas.

Se aprecia en la Figura 32 que la transferencia térmica es más rápida en el caso de 7.5MPa, demostrando que la presión es una variable cuya influencia en el proceso de fabricación se hace presente no sólo una vez empieza a descomponer la ADC sino modificando el ratio de

aumento de la temperatura durante los primeros minutos del proceso. Esto se debe, entre otros factores, a que el contacto entre los platos de la prensa y el molde es más efectivo y por tanto la velocidad a la que se transfiere el calor es mayor.

La presión registrada sobre el pistón de la prensa también se midió durante el proceso de fabricación de cada muestra, en ambas cinéticas. Como se observa en la Figura 33, las muestras mantenidas en la prensa durante más tiempo alcanzan valores de presión más altos. Este hecho concuerda con una mayor cantidad de agente espumante descompuesto, que incrementa la presión sobre el pistón, quedando este aumento registrado.

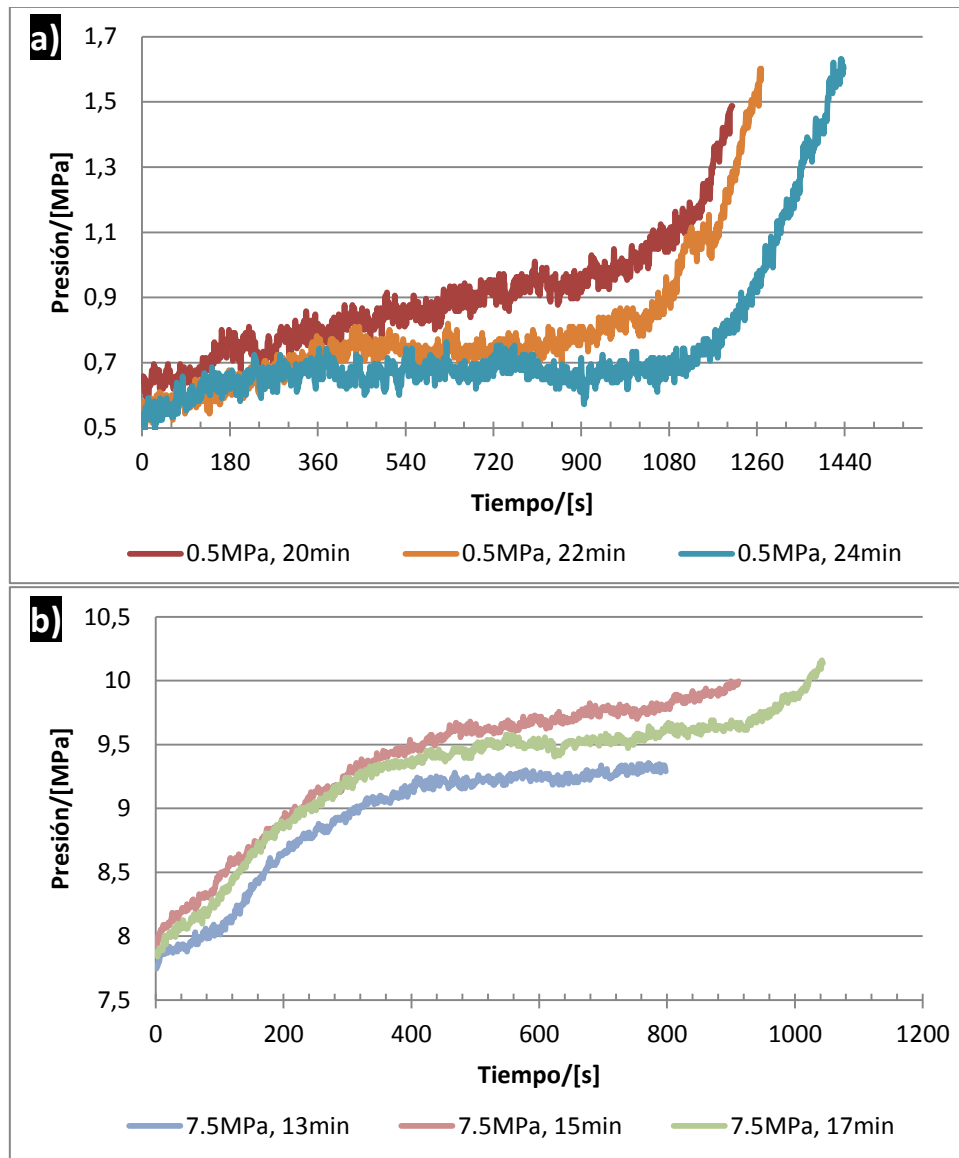


Figura 33 Evolución temporal de la presión. a) Cinética a 0.5MPa; b) Cinética a 7.5MPa.

En ambos casos aparece un brusco aumento de la presión en los primeros minutos del proceso. Esto no puede corresponder a la descomposición del agente espumante ya que la temperatura durante los primeros minutos no es aún lo suficientemente alta para que esta reacción tenga lugar.

La hipótesis más factible que se planteó fue que este incremento inicial de la presión fuera debido a la dilatación térmica del acero del molde, que al inicio de las pruebas se encuentra siempre a temperatura ambiente. Al ejercer presión sobre el pistón de la prensa por el aumento de volumen, las lecturas de presión se incrementan. Para comprobar esta posibilidad se realizaron pruebas con la misma prensa y el mismo molde, introduciendo en éste sólo polímero (LDPE) sin el agente espumante, arrojando los resultados que se muestran en la Figura 34:

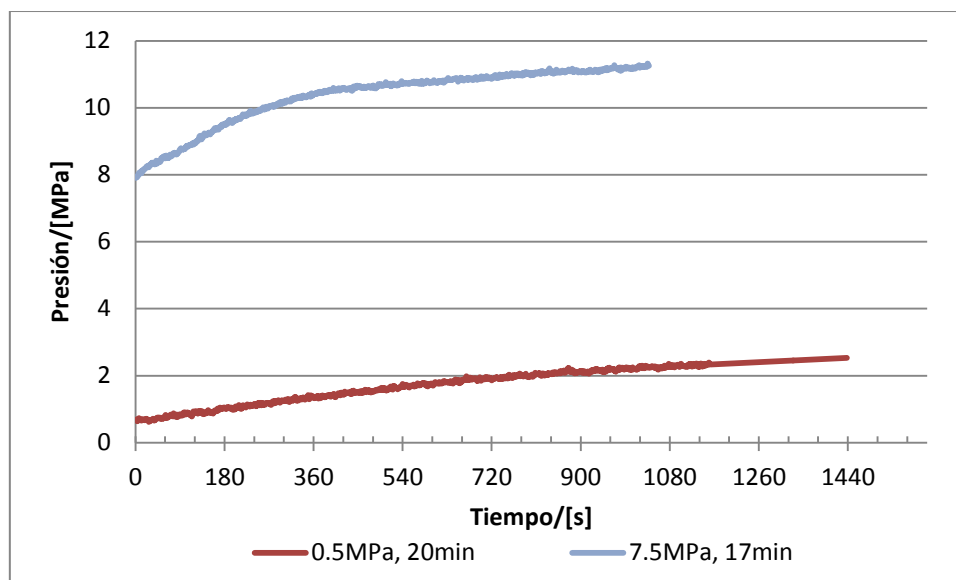


Figura 34 Pruebas a “molde vacío” tanto a 0.5MPa como a 7.5MPa.

También estas gráficas muestran un brusco incremento inicial y, sin embargo, no registran un aumento de la presión en los minutos finales. Estos datos confirmarían el hecho de que el aumento inicial de presión no es debido al material bajo estudio sino al propio montaje experimental, siendo la dilatación térmica del molde la única causa considerada plausible. A su vez, estos datos constituyen una prueba experimental de que los aumentos de presión a tiempos elevados registrados en las muestras que llevan azodicarbonamida se deben a la adición de ADC en el polímero y su descomposición.

Un parámetro importante que monitorizar para estudiar los mecanismos de formación de la estructura bimodal es el desplazamiento absoluto que registra el pistón de la prensa durante la fabricación, que se representa en la Figura 35. Durante el proceso, el pistón de la prensa ejerce continuamente sobre el molde la presión que se haya indicado. Si esta presión es suficiente para disolver en el polímero el gas generado por la descomposición de la ADC, éste se situaría en el volumen libre entre las cadenas del polímero de modo que el precursor no aumentaría su volumen. Por ello, que el pistón sufra un desplazamiento hacia arriba indicaría que la presión ejercida no es suficiente para que todo el gas generado se disuelva en el polímero, formándose celdas durante el proceso en el que el material se encuentra bajo cierta presión lo cual podrían causar una primera nucleación y una doble distribución de tamaños celulares.

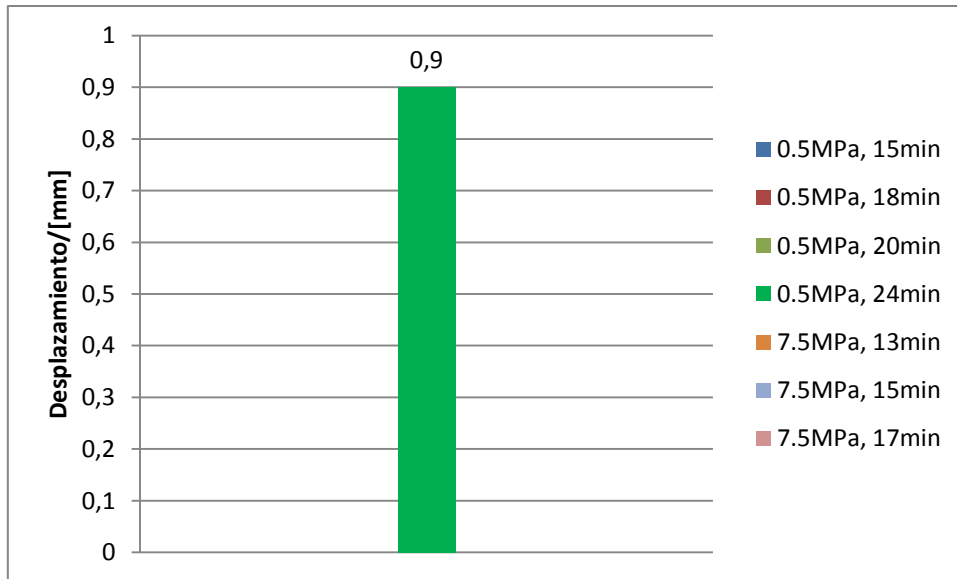


Figura 35 Desplazamiento absoluto del pistón en las diferentes muestras de las cinéticas a 0.5 y 7.5MPa.

Los resultados para los ensayos realizados a 0.5MPa y 7.5MPa se muestran en la Figura 35. De entre todas las pruebas, sólo la sometida 0.5MPa durante 24 minutos registró un desplazamiento absoluto del pistón, con un valor de 0.9mm. Los resultados son coherentes pues es la muestra que más tiempo permaneció en la prensa y con ello, más tiempo hubo para descomponer agente espumante y por tanto generar una presión en el interior del material suficiente para superar la presión externa. A su vez, esta muestra pertenece a la cinética sometida a menos presión y esta situación facilita que la presión generada en el molde superase a la ejercida por la prensa.

4.3.2. Búsqueda de la presión umbral.

Durante la fabricación de muestras a distintas presiones intermedias entre 0.5MPa y 7.5MPa (ensayos descritos en la Tabla 4), la variación temporal de la temperatura fue registrada y puede observarse en la Figura 36. Dicha gráfica confirma la mayor transferencia térmica a presiones de trabajo más altas, observándose en la Figura 36 que en prácticamente cualquier instante del proceso, la temperatura de la muestra es mayor cuanto mayor es la presión del ensayo.

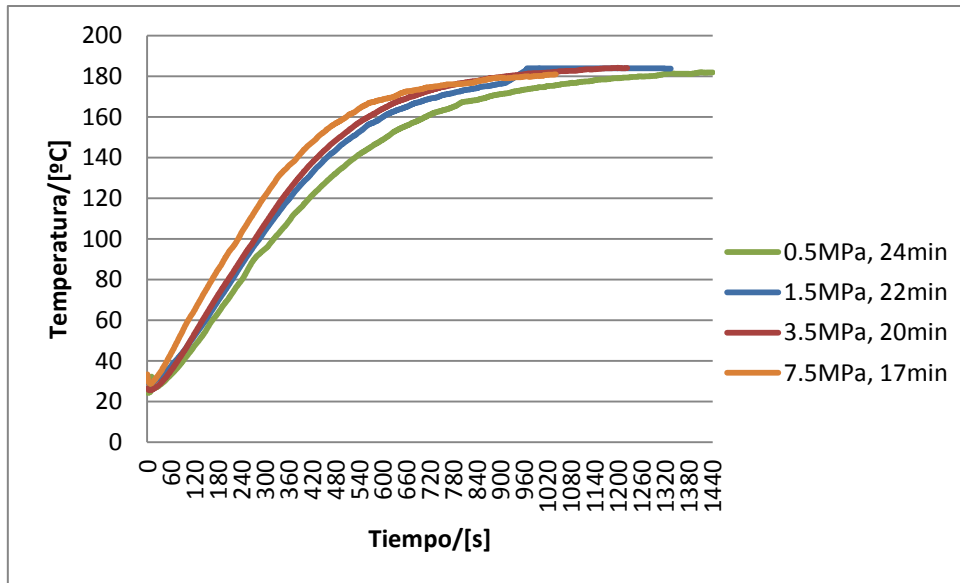


Figura 36 Evolución temporal de la temperatura en las diferentes muestras en función del tiempo (ensayos realizados con las condiciones especificadas en la Tabla 4).

También se estudió la variación, a lo largo del tiempo, de la presión ejercida sobre el pistón de la prensa en distintas muestras intermedias realizadas, que se muestra en la Figura 37.

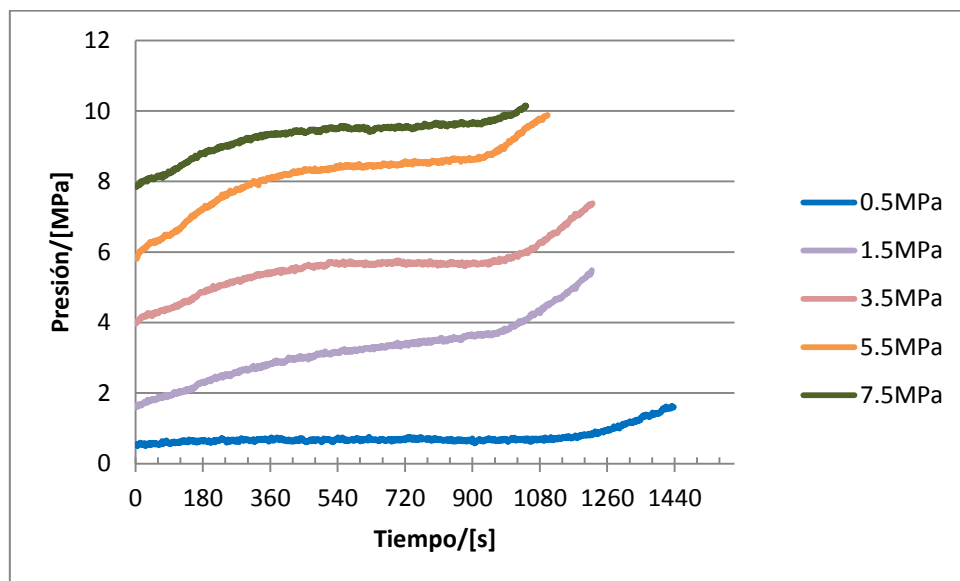


Figura 37 Evolución temporal de la presión en las diferentes muestras con grado de expansión máximo. Ensayos realizados con las condiciones especificadas en la Tabla 4.

Obviando el aumento inicial de presión, que se considera debido a la dilatación térmica del molde tras la comprobación mostrada en la Figura 34, se observa un notable aumento de presión hacia la parte final del proceso. En la Tabla 6 se indica el aumento de la presión registrado en cada caso respecto al valor de la presión estabilizado tras la dilatación térmica del molde. También se calcula el aumento relativo que supone respecto a la presión a la que se inicia el crecimiento.

Presión inicial (MPa)	Presión estable (MPa)	Presión final (MPa)	Aumento absoluto (MPa)	Aumento relativo (%)
0,5	0,677	1,602	0,925	136,632
1,5	3,672	5,753	2,082	56,696
3,5	5,675	7,382	1,707	30,079
5,5	8,632	9,881	1,249	14,470
7,5	9,604	10,138	0,534	5,560

Tabla 6 Variación de la presión debido a la descomposición del agente espumante

Se comprueba que existe una tendencia a la reducción del porcentaje en que aumenta la presión a medida que la presión de la prensa crece. Esto puede explicarse por una desigual cantidad de agente espumante descompuesto en las diversas muestras, debido a los distintos tiempos de fabricación. Si bien estas diferencias de tiempo se establecieron para garantizar que se alcanzaba el máximo grado de expansión sin deteriorar la estructura, esto también ha provocado que no se genere una cantidad de gas igual en todas las muestras, lo que se evidencia en los diferentes aumentos absolutos de presión expuestos en la Tabla 6.

Otro modo de observar la evolución de la presión es representando esta variable frente a otro parámetro del cual depende, como es la temperatura. Esta representación aparece en la Figura 38, en la cual puede observarse que la presión empieza a aumentar a valores similares de temperatura en todos los casos, a partir de aproximadamente 175°C.

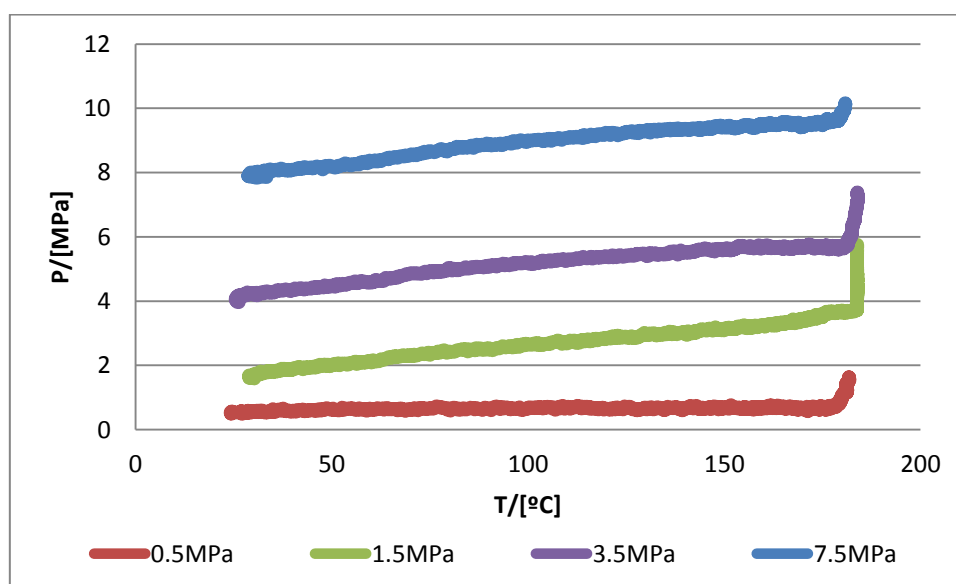


Figura 38 Evolución de la presión a medida que aumenta la temperatura a diferentes presiones iniciales.

De lo observado en la Figura 38 se puede establecer, pues, que a partir de 175°C la ADC comienza el proceso de descomposición, produciendo el gas que aumenta la presión en el interior del molde. Cabe señalar que esto confirmaría lo advertido en la sección 3.2.3 relativo a la diferencia existente entre la temperatura registrada con el termopar en el exterior del molde y la real en el interior del mismo: mientras el aumento de presión asociado a la descomposición de ADC aparece a partir de 175°C, se sabe que la temperatura en el interior deberá ser de entre 200°C y 210°C. [10]

También en el caso del barrido de presiones, la única muestra en alcanzar cierto desplazamiento absoluto en el pistón de la prensa fue la realizada a 0.5MPa, indicando que en este caso la presión generada por el gas sí era mayor que la ejercida por la prensa. En el resto de materiales que aparecen en la Figura 39, la prensa no sufrió ningún desplazamiento registrable.

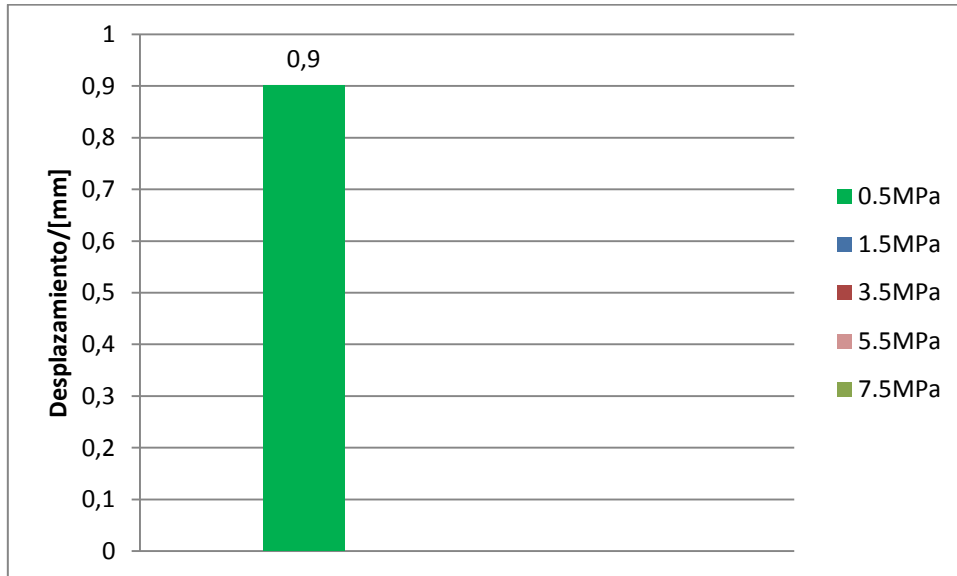


Figura 39 Desplazamiento absoluto del pistón en muestras elaboradas a diferentes presiones.

4.4. Estructura celular.

Las imágenes presentadas a continuación corresponden a secciones de las muestras correspondientes al eje de expansión para poder estudiar no sólo el tamaño de las celdas sino también otros parámetros que sólo se aprecian en la dirección de expansión, como es el ratio de anisotropía. Un esquema de las muestras y su plano de observación se presenta en la Figura 40.

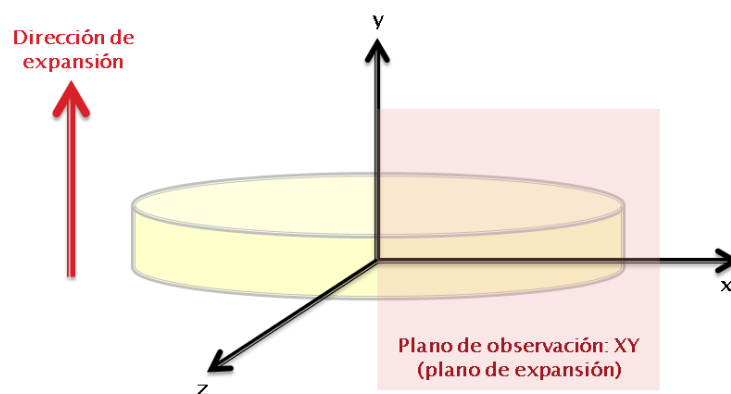


Figura 40 Plano en que se estudian las muestras en el microscopio electrónico de barrido.

4.4.1. Cinéticas.

Este apartado se centrará en el estudio de la cinética a 0.5MPa porque es la que tiene más interés físico de cara a comprender la producción de estructuras bimodales (en la muestra de 7.5MPa no se observa estructura bimodal).

Las distintas imágenes obtenidas de esta cinética en el microscopio electrónico de barrido pueden contemplarse en la Figura 41:

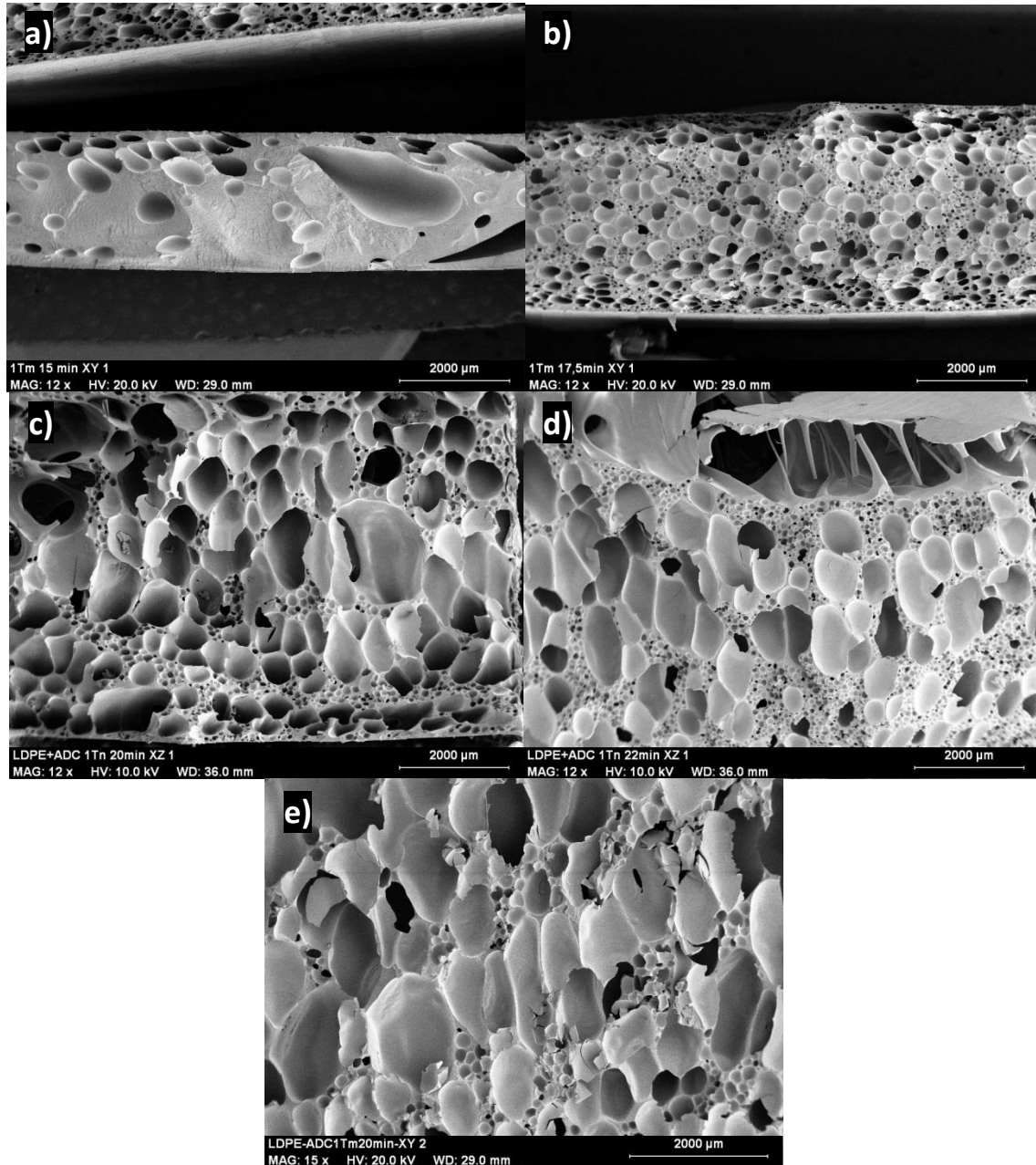


Figura 41 Imágenes SEM de distintas muestras a 0.5MPa (Plano de expansión). a) 15min; b) 18min; c) 20min; d) 22min; e) 24min

Cualitativamente se constata que existe estructura bimodal en todas las muestras salvo en la procesada durante únicamente 15 minutos, en la que apenas se observan celdas formadas (lo

cual viene motivado por la escasa cantidad de agente espumante descompuesto en ese tiempo (ver Figura 27 y 28).

Para un análisis cuantitativo de las imágenes se utiliza el programa informático descrito en la sección 3.3.3, obteniendo el diámetro medio de cada celda (ϕ_{2D}) así como el ratio de anisotropía ($A_{y/x}$). Se estudia la frecuencia relativa con que aparecen celdas de ciertos rangos de tamaños, ponderando dicha frecuencia con respecto al área que ocupan las celdas que se encuentran en ese rango frente al área total ya que, como se mencionó en la sección 3.3.3, esta corrección es especialmente necesaria en el estudio de espumas con estructura bimodal.

Las distribuciones de tamaños resultantes para la cinética realizada a 0.5MPa se muestran en la Figura 42:

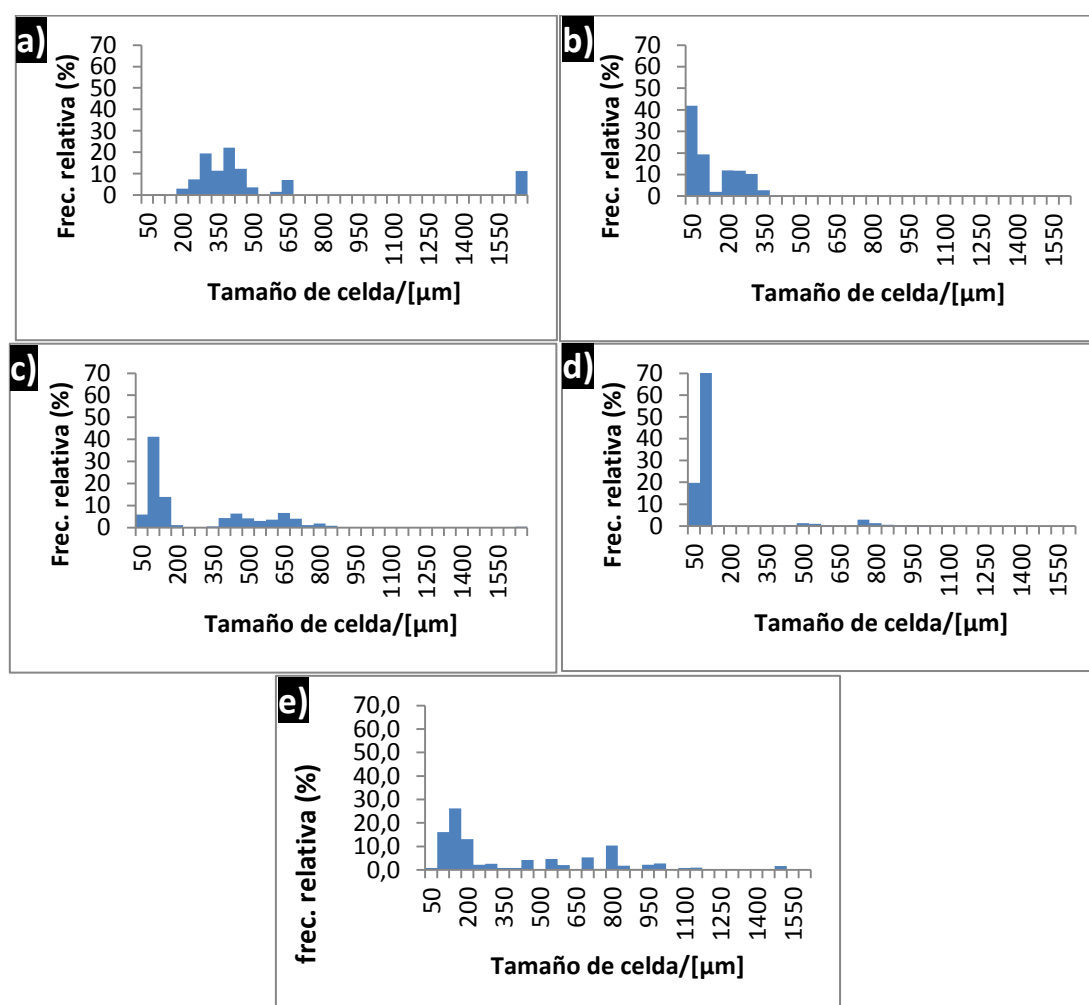


Figura 42 Distribuciones del tamaño de celda, ponderando con respecto al área, de distintas muestras a 0.5MPa. a) 15min; b) 18min; c) 20min; d) 22min; e) 24min

Se observa en estos histogramas que las celdas de pequeño tamaño tienen una importancia notable no sólo en cuanto al número, sino en cuanto al área que ocupan en la imagen (y cabe inferir, pues, que también en cuanto al volumen de la muestra). Las distribuciones muestran claramente estructuras bimodales salvo en la muestra de 15 minutos, confirmando las apreciaciones cualitativas realizadas a partir de las imágenes del microscopio electrónico.

A su vez, se va observando un desplazamiento a la derecha de las celdas, especialmente las de mayor tamaño, esto es: si bien la doble población se mantiene, las celdas grandes van aumentando su tamaño. Esta evolución se observa también en las celdas pequeñas, si bien el aumento absoluto de tamaño es menor. Este resultado puede explicarse por el incremento de gas producido por la descomposición de agente espumante a medida que la muestra permanece más tiempo en la prensa: dado que se genera más gas durante el proceso, las celdas que van formándose aumentan en número y además crecen hasta tamaños mayores.

Un único resultado parece contradecir esta tendencia, mostrado en la Figura 42d), pues la frecuencia relativa de las celdas pequeñas, ponderada al área que éstas ocupan, parece dispararse hasta valores del 70% cuando debería ser menor que en la Figura 42c). Sin embargo, esto corresponde al colapso observado en la Figura 41d), en el que una serie de celdas grandes han sufrido un proceso de coalescencia y han acabado perdiendo su integridad estructural. Así, un gran porcentaje del área de la imagen (entre un 20% y un 25%), que correspondería a celdas grandes, no ha sido contabilizado por tratarse de una cavidad irregular imposible de caracterizar con el programa de análisis de celdas. La distribución de la Figura 42d), por tanto, sobredimensiona la relevancia de las celdas pequeñas y no sólo no compromete sino que indirectamente apoya la teoría recién expuesta: el aumento de la producción de gas ha provocado un crecimiento mayor de las celdas grandes, que además aumentan en número, provocando en algunas zonas fenómenos de coalescencia.

Otros parámetros obtenidos a través del análisis informático de las imágenes quedan reflejados en la Tabla 7:

Presión (MPa)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Tiempo de producción (min)	15	18	20	22	24
Tamaño de celda medio, ϕ_{2D} (μm)	326.2	77.5	144.1	92.7	212.3
Desviación estándar, SD (μm)	238.9	81.8	184.6	159.9	246.2
Desviación estándar normalizada al tamaño de celda, $\frac{SD}{\phi_{2D}}$	0.7	1.1	1.3	1.7	1.2
Coefficiente de asimetría, AC	3.6	2.1	2.3	3.9	2.2
Ratio medio de anisotropía, $A_{y/x}$	0.6	0.8	1.1	1.1	1.6
Densidad de celdas, N_v	2845	233928	42576	74847	15469

Tabla 7 Parámetros de la estructura obtenidos con análisis informático de imágenes SEM de muestras a 0.5MPa.

Estos resultados evidencian que, a medida que aumenta el tiempo de fabricación (y con ello, el grado de expansión, como se mostró en la Figura 28a)), aumenta la anisotropía de la estructura celular, lo cual condicionará las propiedades estructurales del material. A su vez, coeficientes de asimetría mayores que la unidad, como los que se presentan, supone una confirmación de lo observado en la Figura 42, es decir: las celdas grandes son pocas en número y por tanto se alejan del valor promedio del tamaño de celda.

4.4.2. Búsqueda de la presión umbral.

Las muestras fabricadas a distintas presiones de trabajo con objeto de encontrar la presión umbral también fueron observadas en el microscopio electrónico de barrido para su posterior caracterización. Las imágenes obtenidas, que se observan en la Figura 43, muestran una desaparición de la doble población en todas las muestras a partir de 1.5MPa, quedando sólo la realizada a 0.5MPa como ejemplo de estructura claramente bimodal:

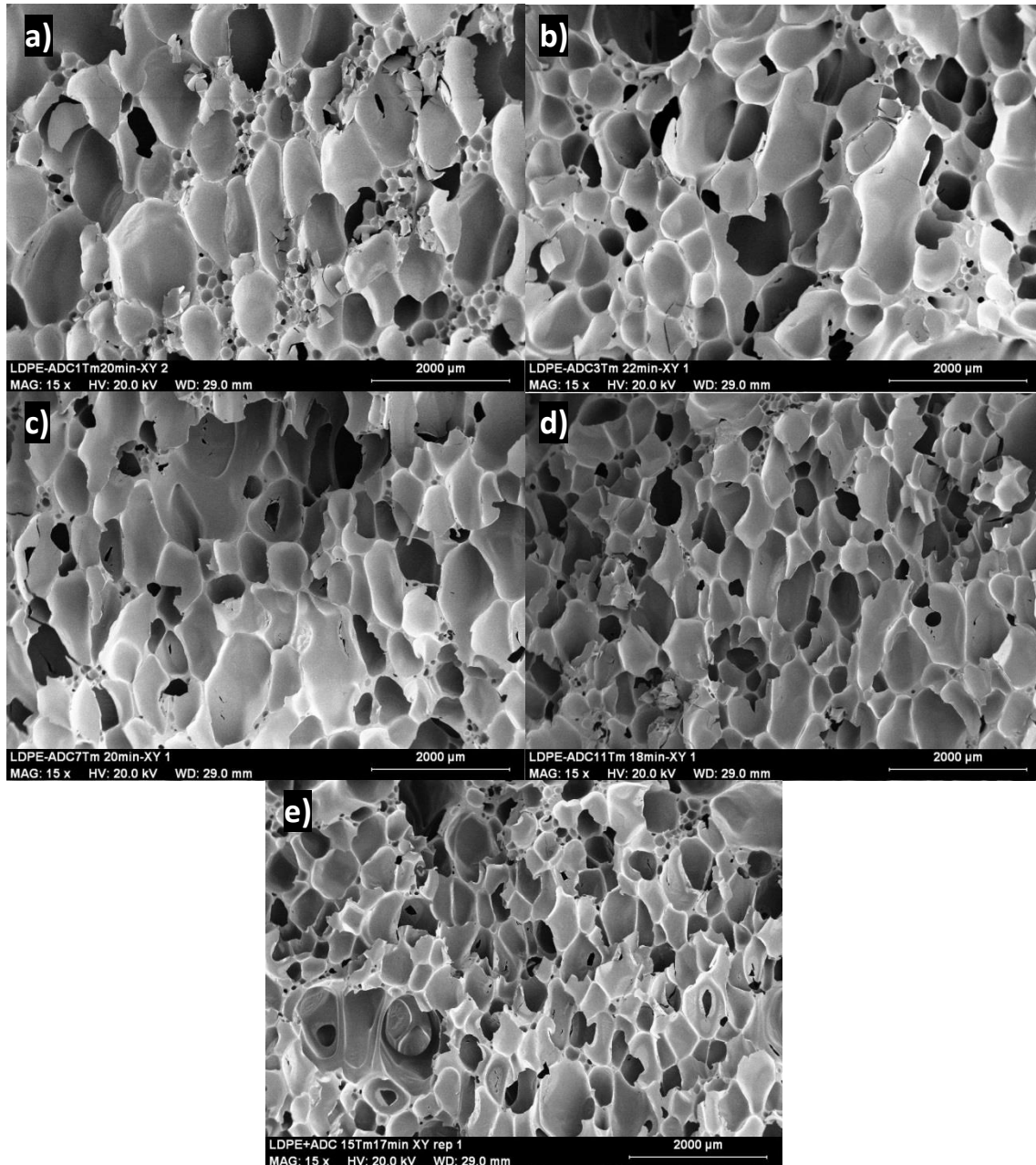


Figura 43 Imágenes SEM de distintas muestras (Plano de expansión). a) 0.5MPa; b) 1.5MPa; c) 3.5MPa; d) 5.5MPa; e) 7.5MPa

Estas apreciaciones quedan comprobadas de forma cuantitativa al calcularse las distribuciones de tamaños ponderadas al área ocupada, expuestas en la Figura 44, donde se comprueba que, salvo la Figura 44a) correspondiente a la muestra realizada a 0.5MPa, el resto de distribuciones se asemejan a distribuciones gaussianas, prácticamente simétricas con respecto de cierto tamaño de celda mayoritario situado en un rango entre los 350 y los 500µm.

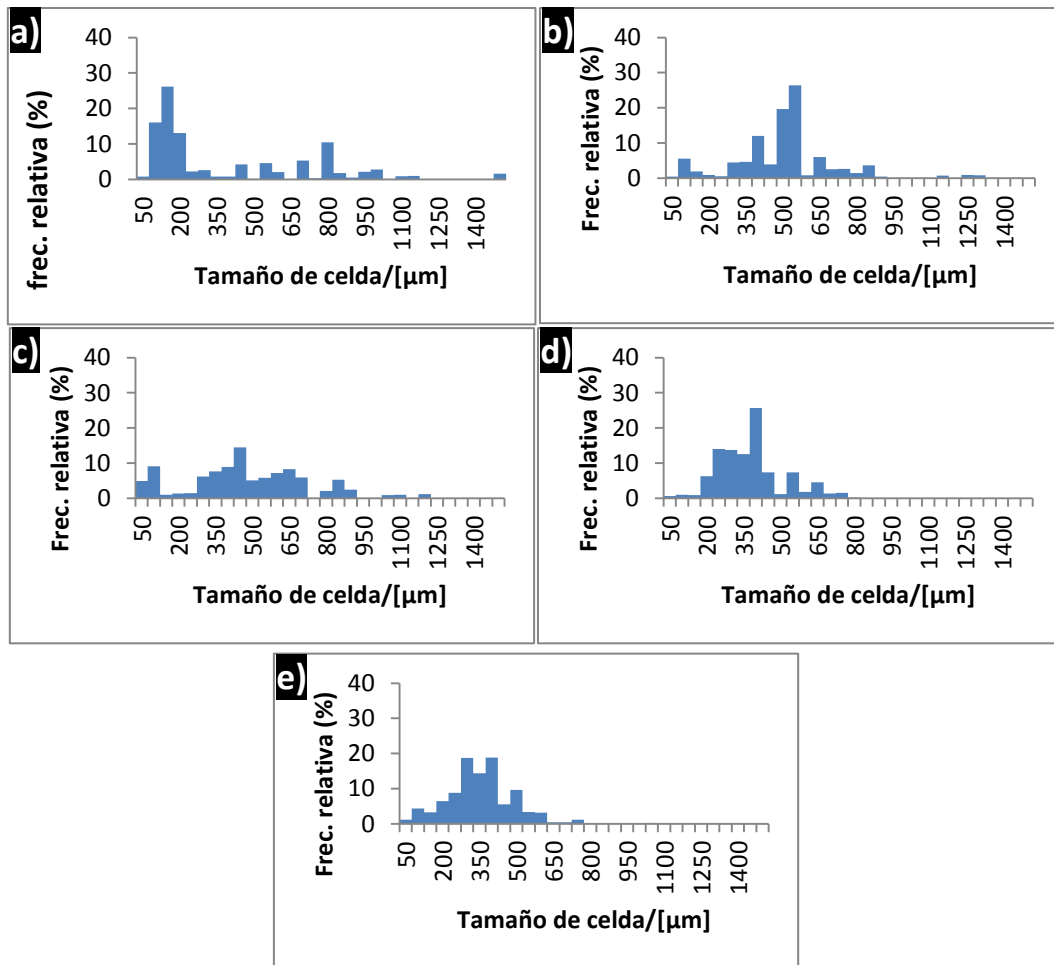


Figura 44 Distribuciones del tamaño de celda, ponderando con respecto al área, de distintas muestras. a) 0.5MPa; b) 1.5MPa; c) 3.5MPa; d) 5.5MPa; e) 7.5MPa

La ausencia de doble población a presiones más altas es consistente con la teoría expuesta, según la cual la primera nucleación tiene lugar al vencer el gas generado la presión ejercida por la prensa: cabe pensar que a presiones de trabajo más altas, el gas generado no provoque la suficiente presión como para superar a la de la prensa y desplazar el pistón generando una primera familia de celdas. Por tanto, se produce una única nucleación, en el momento de levantar súbitamente el pistón, y resulta una única familia de celdas, cuyos tamaños resultan más homogéneos y siguen una distribución normal.

Por otra parte, medidas complementarias como las de la Tabla 8 aportan más información sobre las características estructurales de las muestras. Un ejemplo que confirma la tendencia prevista es la relación entre la desviación estándar (SD) y el tamaño de celda medio (ϕ_{2D}) que, como se explicó en la sección 3.3.3, da muestra de la homogeneidad de la distribución de tamaños. Es en la muestra a 0.5MPa donde aparece un valor más alto de este parámetro, mientras que para el resto de muestras se observa una tendencia a la homogeneidad de la distribución al aumentar la presión de trabajo. La comprobación de esta tendencia, ya conocida [19], certifica que las espumas tienen el comportamiento esperado en una correcta fabricación.

Presión (MPa)	0.5	1.5	3.5	5.5	7.5
Tamaño de celda medio, ϕ_{2D} (μm)	212.6	304.9	211.9	272.0	232.4
Desviación estándar, SD (μm)	246.1	240.3	222.5	171.6	170.3
Desviación estándar normalizada al tamaño de celda, SD/ϕ_{2D}	1.1	0.7	1.1	0.6	0.7
Coefficiente de asimetría, AC	2.2	1.1	0.9	0.5	0.6
Ratio medio de anisotropía, $A_{y/x}$	1.6	1.4	1.8	1.7	1.5
Densidad de celdas, N_v	15469	11646	11915	15948	28975

Tabla 8 Parámetros de la estructura obtenidos con análisis informático de imágenes SEM de muestras a diferentes presiones de fabricación.

4.5. Modelización teórica.

Otro de los objetivos de este trabajo era establecer un modelo sencillo que permitiese estimar la presión umbral para poder generar una distribución bimodal de tamaños celulares. Para ello se van a realizar varias aproximaciones en lo referente a cuál es el espacio que ocupan las moléculas de gas durante el tiempo en que se ejerce presión sobre el material y comprobar cuál de estos criterios o simplificaciones iniciales se adapta mejor a los resultados experimentales obtenidos. La obtención de un modelo consistente con los resultados experimentales permitiría predecir la generación o no de estructuras bimodales en función de la composición o los parámetros de trabajo sin necesidad de fabricar las espumas. Esto sería una herramienta de gran utilidad para controlar la estructura final de las espumas en la fabricación de éstas mediante el proceso ICM.

Para la realización y comparación de modelos se han utilizado los datos de evolución térmica y de descomposición de agente espumante procedentes de la termogravimetría mostrada en la Figura 27. Se estudia la evolución de la presión en el interior del molde por medio de la ecuación de los gases ideales (ecuación 22), tomando los valores de la temperatura (T) de las curvas de temperatura frente al tiempo y el número de moles de gas generados (n), obtenidos de los datos del análisis TGA, siendo R la constante de los gases ideales. El volumen ocupado por el gas (V) es, por tanto, el parámetro que deberá aproximarse en función de distintos criterios.

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \quad (22)$$

Se presentan a continuación cuatro estimaciones teóricas diferentes en base a cuatro aproximaciones relativas al volumen de gas, partiendo de las más simples hasta aproximaciones mejoradas.

- **Modelo 1:** Al descomponerse una partícula de azodicarbonamida, su volumen queda totalmente ocupado por gas. Así, el volumen total ocupado por el gas (V) equivale al volumen total que ocupan las partículas de agente espumante. Como se indicó en la sección 3.1, las partículas de ADC utilizadas en este trabajo pueden considerarse cubos de $3.9\mu\text{m}$ de arista. A su vez, conocido el porcentaje en masa de ADC en el precursor (3%) y la densidad de la ADC ($\rho_{ADC} = 1.65\text{g/cm}^3$) [13] se puede estimar el volumen que ocuparían todas las partículas de ADC en el precursor.

$$V_{ADC} = \frac{m_{ADC}}{\rho_{ADC}} = \frac{m_{precursor} \cdot \%_{ADC}}{\rho_{ADC}} = \frac{32.2\text{ g} \cdot 0.03}{1.65\text{ g/cm}^3} = 0.59\text{ cm}^3 \quad (23)$$

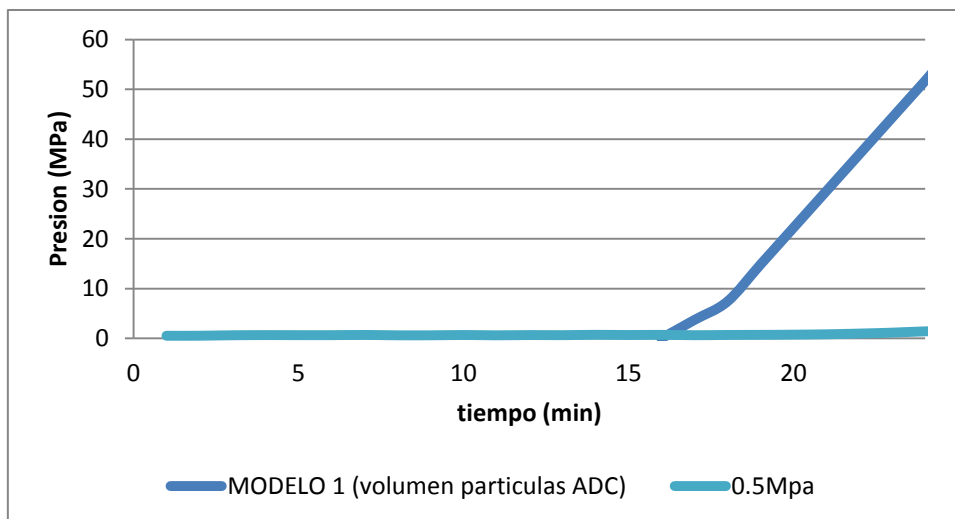


Figura 45 Modelo 1 representado junto a la gráfica real obtenida para la muestra fabricada con la presión de 0.5MPa.

Este primer modelo se basa, pues, en suponer que toda la azodicarbonamida se descompone en gas (N_2) sin producirse residuos sólidos y que el gas ocupa exclusivamente el volumen que correspondía al cubo de ADC, sin disolverse entre las cadenas del polímero. Esta aproximación, alejada de la realidad, da lugar a un volumen extremadamente pequeño, provocando que la presión aumente muy rápidamente.

- Modelo 2: En el otro extremo, cabe suponer que el gas tuviera opción de ocupar todo el volumen del precursor que, como se había mencionado en la sección 3.2.2, es un cilindro de 2mm de altura y 150mm de diámetro ($V = 1.88cm^3$). Esta aproximación no tiene en cuenta la presencia de polímero en el molde, lo cual muestra que también queda lejos de los mecanismos que ocurren en la realidad, si bien en este caso la aproximación obtenida es mucho más ajustada a los datos reales.

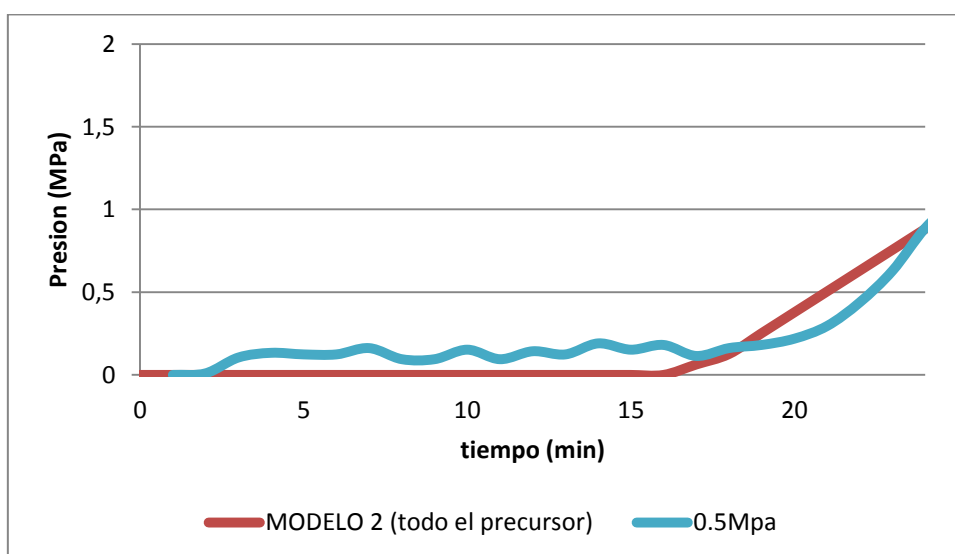


Figura 46 Modelo 2 representado junto a la gráfica real obtenida para la fabricada con 0.5MPa.

- Modelo 3:** Dado que el proceso de descomposición del agente espumante tiene lugar con el polímero en estado fundido, se puede plantear un modelo atendiendo a la disolución del gas en el polímero. Así, se realiza una aproximación consistente en que el gas generado en cada instante según los análisis de termogravimetría (ver Figura 27) ocupa volúmenes libres entre las cadenas poliméricas. De la bibliografía se obtiene que estos espacios vacíos que ocuparía el gas pueden representar un 10% del volumen total del precursor.[20]

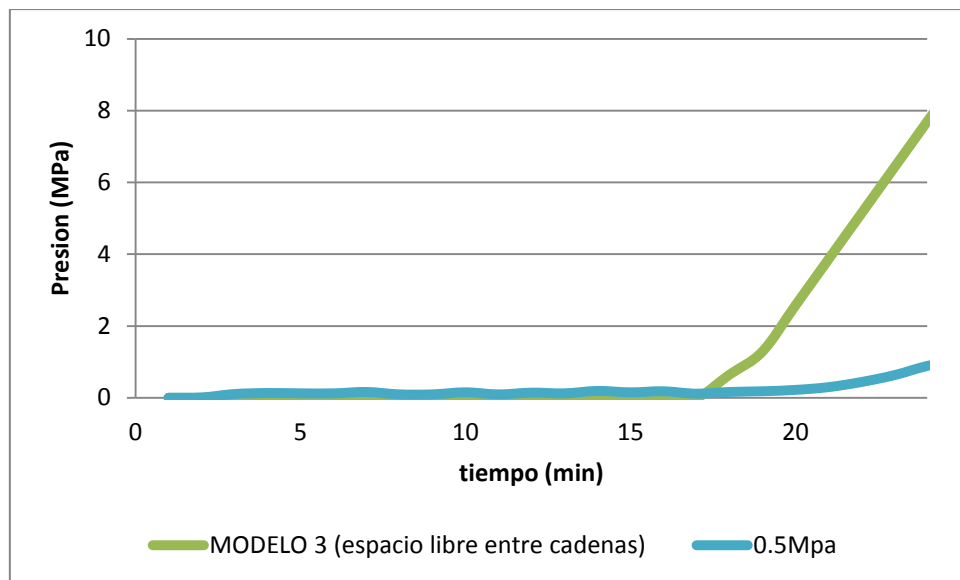


Figura 47 Modelo 3 representado junto a la gráfica real obtenida para la muestra a 0.5MPa.

En este caso, el modelo tiene más sentido físico al considerar un fenómeno que realmente tiene lugar durante el proceso de fabricación, si bien obvia cualquier otro posible volumen que no sean esos espacios entre las macromoléculas. El resultado es un modelo intermedio entre los dos casos extremos planteados en el Modelo 1 y el Modelo 2.

- Modelo 4:** Este modelo constituye una propuesta de mejora del modelo anterior, pues al volumen que ocupa el gas entre las macromoléculas se le suma el volumen de las partículas de azodicarbonamida que se tenía en cuenta en el Modelo 1, añadiéndose además un factor de corrección a este volumen. Así, en la sección 2.2.2 se explicó que la descomposición de la ADC genera residuos que a la temperatura de trabajo permanecen en estado sólido. Estos residuos, pues, ocuparán un 40% del volumen de la partícula de ADC original [10] haciendo que ésta no pueda ser completamente ocupada por gas.

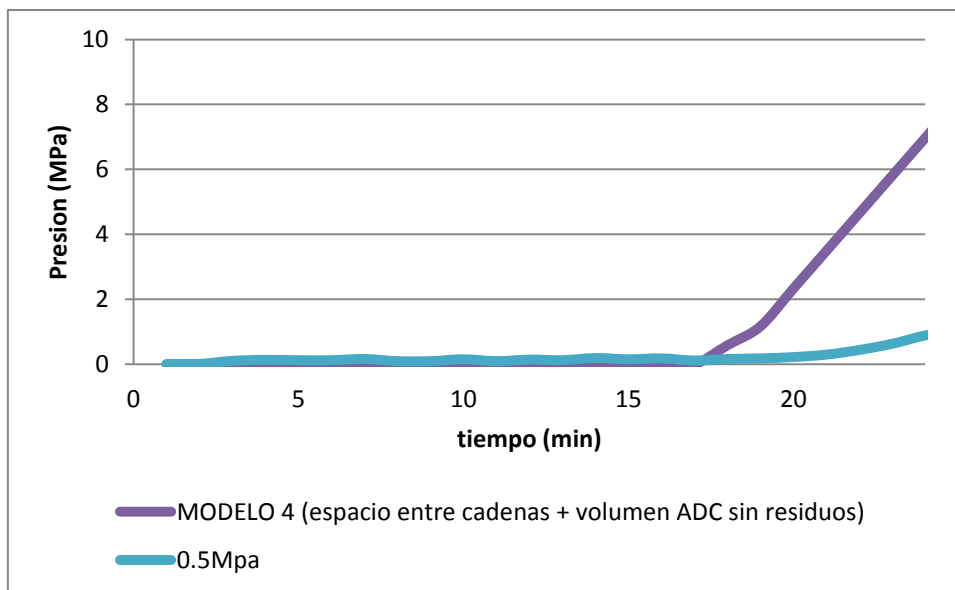


Figura 48 Modelo 4 representado junto a la gráfica real obtenida para la muestra a 0.5MPa.

De esta forma, el gas generado al descomponerse la ADC puede bien ocupar el volumen libre correspondiente a esa partícula de ADC o bien ocupar el volumen disponible entre las cadenas macromoleculares que constituyen el polímero. Al haber más volumen disponible que en el Modelo 3, era de esperar que el aumento de la presión sea menor.

Pueden observarse las diferencias en la evolución de cada uno de los modelos en la Figura 49, donde todas las simulaciones se desarrollan durante un tiempo de 45 minutos:

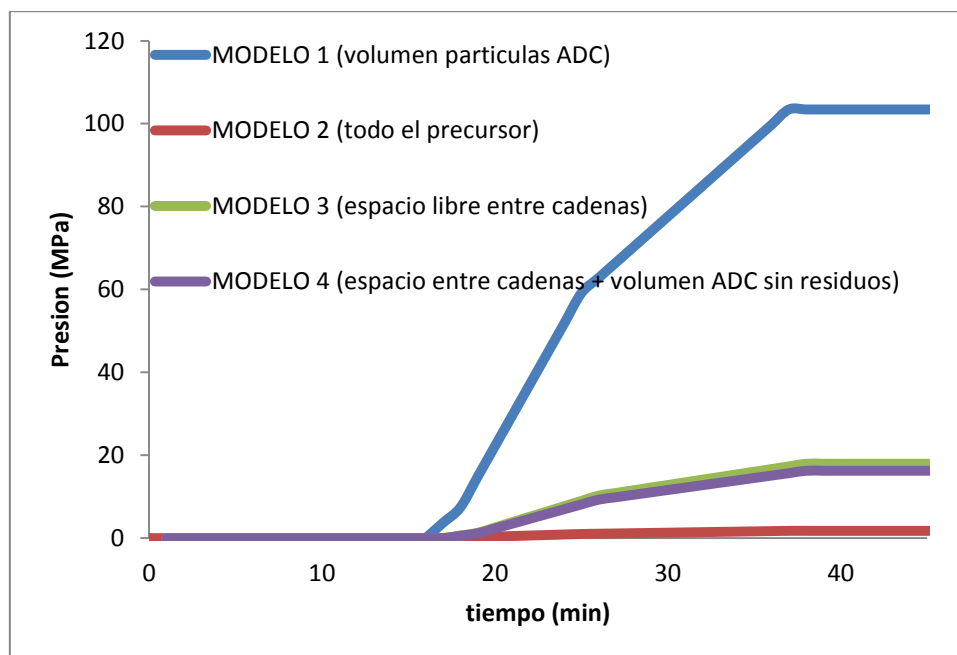


Figura 49 Representación simultánea de las diversas estimaciones propuestas.

Se comprueba, pues, que pese a la situación poco realista que representa, el Modelo 2 es el que mejor coincide con los registros de presión obtenidos experimentalmente con unas discrepancias mínimas respecto a la muestra a 0.5MPa.

El hecho de que este modelo tan irreal encaje con los resultados obtenidos hace evidentes las limitaciones del modelo y permite obtener información sobre las variables tenidas en cuenta, de cara a una mejora del mismo. En particular, estos resultados supondrían que hay más volumen disponible para el gas que el que se ha contado en los modelos 1,3 ó 4; es decir, hay fenómenos físicos que se están despreciando indebidamente y gas que está ocupando volúmenes que no se estaban contabilizando.

Hay que tener en cuenta que, además de los defectos propios de cada uno de los modelos expuestos, otras fuentes de error están presentes sistemáticamente en todos los casos. En primer lugar, no se tiene en cuenta el aumento de la solubilidad del gas en el polímero a medida que aumenta la presión, lo cual supondría más volumen de gas disuelto en el polímero. Por otra parte, los gases generados no son gases ideales y por tanto no se ajustan a la ecuación 22 más que en primera aproximación; utilizar esta ecuación obvia efectos relativos a la compresibilidad del gas o las interacciones de éste con el polímero circundante.

Además, los datos utilizados para estudiar la evolución temporal de los modelos corresponden a los obtenidos del análisis termogravimétrico, los cuales no pueden ser directamente extrapolados al proceso de fabricación.

5. Conclusiones y posibles líneas de investigación futuras.

A lo largo de esta memoria se han tratado diversas cuestiones relativas al desarrollo de los tres principales objetivos que se habían marcado para este trabajo y que habían quedado expresados en la sección introductoria. A continuación se presenta un compendio de los resultados obtenidos, sus implicaciones y la continuidad que se le pudiera dar en investigaciones futuras.

En cuanto al estudio de la presión umbral y su determinación, los resultados se han mostrado consistentes con la existencia de dicha presión umbral de modo que, para presiones de trabajo inferiores se produce la doble población y para presiones de trabajo superiores, no aparece este fenómeno. Para la formulación y parámetros de trabajo utilizados, se ha conseguido determinar el valor de esta presión umbral entre 0.5MPa y 1.5MPa. La comprobación de la existencia de este valor límite de la presión es, de hecho, un apoyo a toda la hipótesis que rodea a este concepto, pues la presión umbral surge al suponer que la estructura bimodal surge por una nucleación en dos etapas: una cuando aún se está ejerciendo presión sobre la muestra y otra al relajarse súbitamente la presión y producirse el espumado. Según esta hipótesis, la presencia de doble población o de una sola familia de celdas está determinada por la superación o no de dicha presión umbral por el gas generado en la descomposición del agente espumante.

No obstante, aún podría avanzarse más en este sentido y repetir la búsqueda de la presión umbral empleando formulaciones distintas. De esta manera se podría confirmar experimentalmente cómo varía dicho valor al variar la cantidad de agente espumante, si bien es de esperar que a mayores concentraciones de éste, la presión umbral aumente pues la cantidad de gas generada será mayor y podrá vencer presiones más altas de la prensa.

También se planteó al inicio de este trabajo, como uno de los propósitos fundamentales, la búsqueda de pruebas empíricas que demostrasen que la estructura bimodal se produce por una nucleación en dos etapas y no por fenómenos de deterioro de la estructura celular. En este sentido, no sólo la aparición de una presión umbral lleva a pensar que sucede una nucleación en dos etapas, sino que otros resultados obtenidos apoyan esta teoría. Por una parte, la aparición de estructuras bimodales en la cinética a 0.5MPa incluso en muestras muy alejadas del grado de expansión máximo (es decir, que han permanecido en la prensa menos tiempo del debido) refuerza la hipótesis según la que no son los fenómenos de deterioro celular los responsables de esta doble población. Estos fenómenos, que tienen lugar cuando la muestra está demasiado tiempo a las temperaturas altas de la fabricación y la gran cantidad de gas generado debilita la estructura celular, apenas podrían haber tenido influencia en muestras como la realizada a 0.5MPa y 18 minutos, en la que sin embargo se observa una evidente doble población. En este sentido, la aparición de una única población de celdas en la muestra realizada a 0.5MPa y 15 minutos indicaría que la generación de gas es tan baja que todo el gas se ha disuelto en el polímero y sólo se ha producido una nucleación: al levantar el pistón de la prensa, retirando la presión bruscamente. Por otra parte, la constatación de que en el barrido de presiones sólo la muestra con estructura bimodal registrara un desplazamiento del pistón de la prensa apoya la hipótesis de que este desplazamiento lo ha provocado una primera nucleación de celdas, al no ser la presión de la prensa suficiente para mantener el gas, fruto de la descomposición del agente espumante, disuelto en el polímero.

Únicamente podría quedar la duda de por qué en el resto de pruebas en la cinética a 0.5MPa la prensa no registró un desplazamiento del pistón, si bien podría ser explicado por el menor grado de expansión que tienen las muestras de las que se registraron datos de desplazamiento del pistón. Así, el desplazamiento causado por las pocas celdas de la primera nucleación en esos casos apenas moverían ligeramente el pistón, no siendo suficiente para que la escasa sensibilidad del aparato lo registrase. En cualquier caso, una forma de aclarar definitivamente esta cuestión en próximas investigaciones sería fabricando una muestra sin permitir su expansión, es decir, manteniendo el molde en el interior de la prensa durante el enfriamiento, de modo que la segunda de las nucleaciones no sucediera. Así, si al analizar la muestra presentase celdas formadas, sólo cabría interpretar que se han formado fruto de una primera nucleación mientras se ejercía presión sobre el molde y que la no existencia de doble población en la muestra sería causada por la voluntaria supresión de la segunda nucleación al retirar súbitamente la presión de la prensa.

El último de los objetivos planteados era la estimación teórica del proceso en general y de la evolución de la presión en particular. En este caso, los resultados se ajustan a un modelo poco realista, lo cual podría significar que estos modelos son de una excesiva simplicidad frente a los complejos procesos que tienen lugar durante la fabricación de estructuras celulares y no son suficientes para describir el fenómeno bajo estudio.

Son precisamente estas discrepancias entre previsiones teóricas y resultados experimentales las que podrían motivar más esfuerzos en el futuro próximo de cara a comprender mejor los mecanismos físicos que acontecen en estos procesos y corregir los modelos teóricos con los nuevos datos obtenidos. Una de las primeras contribuciones a esta mejora podría ser la antes mencionada búsqueda de la presión umbral para otras formulaciones distintas, pues cabe pensar que los resultados de dicho estudio condujesen a ciertas correcciones en los parámetros de los modelos, tanto los relativos a la evolución de la temperatura y la presión como los relativos a la cinética de la reacción de descomposición del agente espumante.

6. Bibliografía.

- [1] Lee S.T., Park C.B., Ramesh N.S., *Polymeric Foams Science and Technology*, Taylor and Francis, EEUU (2007)
- [2] Gibson L.J., Ashby M.F.; *Cellular Solids: Structure and Properties*; 2ª ed. Cambridge University Press, Cambridge (1997).
- [3] López Gil, A.; *Development of environmental friendly cellular polymers for packaging and structural applications. Study of the relationship cellular structure-mechanical properties*; Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, (2016).
- [4] Shishkina, O.; Lomov, S.V.; Verpoest, I. and Gorbatikh, L.; *Structure–property relations for balsa wood as a function of density: modelling approach*; *Archive of Applied Mechanics*. 84, 789-805 (2014).
- [5] Lopez-Gil A. et al., *Anisotropic polypropylene foams filled with nanoclays: microstructure and properties*, *Development of Polypropylene Foams* (2016).
- [6] Rodriguez-Perez M.A., Hidalgo F., Solórzano E., de Saja J.A.; *Measuring the time evolution of the gas pressure in closed cell polyolefin foams produced by compression moulding*; *Polymer Testing*; Volume 28, Issue 2, 188–195, (2009).
- [7] Tsivintzelis I., Angelopoulou A.G., Panayiotou C., *Foaming of polymers with supercritical CO₂: An experimental and theoretical study*. *Polymer*, 2007 (48): 5928-5939.
- [8] Klemptner D., Frisch K.C., *Handbook of polymeric foams and foam technology*. Hanser Publishers, (1991).
- [9] Lopez-Gil A., *Production and Characterization of Foams Based on Polypropylene Nanocomposites*, Master in Nanoscience and Molecular Nanotechnology
- [10] Sant Prakash A., Swam William A., Strachan Alec N.. *The thermal decomposition of azodicarbonamide (1,1'-azobisformamide)*. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1975, 46-50
- [11] Biesenberger J.A., Lee S.T.; *A fundamental study of polymer melt devolatilization: II, A theory for foam-enhanced DV*; 44th SPE ANTEC preprint, 846, (1986).
- [12] REPSOL, Nota técnica PEBD ALCUDIA® PE003, https://www.repsol.com/sa/herramientas/CatalogoQuimica/TransFichero.aspx?ruta=&archivo=PE003_FI&tipo=NT, (consultado a 15/07/2016)
- [13] LANXESS, Página web de POROFOR® ADC, [http://lanxess.com/brands-products/product-search/detail/poroforR-adc/?tx_editfiltersystem_pi1\[name\]=porofor&tx_editfiltersystem_pi1\[product_cas_1\]=&tx_editfiltersystem_pi1\[product_cas_2\]=&tx_editfilt](http://lanxess.com/brands-products/product-search/detail/poroforR-adc/?tx_editfiltersystem_pi1[name]=porofor&tx_editfiltersystem_pi1[product_cas_1]=&tx_editfiltersystem_pi1[product_cas_2]=&tx_editfilt), (consultado a 15/07/2016)
- [14] Rodríguez-Pérez M.A., Lobos J., Pérez-Muñoz C.A. et al., *Mechanical Behaviour at Low Strains of LDPE Foams with Cell Sizes in the Microcellular Range: Advantages of Using these Materials in Structural Elements*, *Cellular Polymers* 27, 347-362 (2008)
- [15] Rodriguez-Perez M.A.; Lobos J.; Pérez-Muñoz C.A., de Saja J.A.; *Mechanical response of polyethylene foams with high densities and cell sizes in the microcellular range.*; *Journal of Cellular Plastics*.45, 389-403. (2009).
- [16] Schindelin, J.; Arganda-Carreras, I., Frise, E. et al., *Fiji: an open-source platform for biological-image analysis*, *Nature methods* 9(7): 676-682, PMID 22743772. (2012)

- [17] Pinto J., Solórzano E., Rodríguez-Pérez M.A., de Saja J.A.; *Characterization of the cellular structure based on user-interactive image analysis procedures*; Journal of Cellular Plastics, 49, 555-575, (2013).
- [18] Huber A.T., Gibson L.J., *Anisotropy of foams*, Journal of Materials Science, Volume 23, Issue 8, pp 3031-3040, (1988)
- [19] Saiz Arroyo, C.; *Fabricación de materiales celulares mejorados basados en poliolefinas. Relación procesado-composición-estructura-propiedades*; Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, (2012).
- [20] Young R.J., Lovell P.A.; *Introduction to Polymers*; 3rd edition; CRC Press, (2011).

7. Lista de tablas y figuras.

7.1.Tablas.

Tabla 1 Propiedades del LDPE PE003.	15
Tabla 2 Propiedades de la ADC/M-C1	15
Tabla 3 Variables seleccionadas durante el proceso de termoconformado.....	17
Tabla 4 Parámetros de fabricación de las muestras estudiadas a distintas presiones.	20
Tabla 5 Parámetros de fabricación de las muestras de las cinéticas realizadas.	20
Tabla 6 Variación de la presión debido a la descomposición del agente espumante	38
Tabla 7 Parámetros de la estructura obtenidos con análisis informático de imágenes SEM de muestras a 0.5MPa.....	42
Tabla 8 Parámetros de la estructura obtenidos con análisis informático de imágenes SEM de muestras a diferentes presiones de fabricación.	45

7.2.Figuras.

Figura 1 Proceso de crecimiento y contacto de las celdas. Se observa que la adición de celdas de menor tamaño permite una optimización del volumen ocupado por el gas.....	1
Figura 2 Imágenes al microscopio electrónico: a)Madera de balsa; b)Hueso humano.	2
Figura 3 a) Estructura periódica (panel honeycomb de aluminio); b) Estructura no periódica (espuma de polietileno con estructura bimodal).....	5
Figura 4 a) Panal de abeja (material celular periódico natural); b) Material celular periódico artificial.....	6
Figura 5 Izquierda: espuma de poliuretano (celda abierta); derecha: espuma de polietileno (celda cerrada).	6
Figura 6 Representación esquemática del proceso de espumado en un polímero.....	8
Figura 7 Reacciones posibles de descomposición de la ADC.	9
Figura 8 Esquema del proceso de fabricación de material celular mediante agente espumante químico.....	10
Figura 9 Representación del crecimiento de celdas independientes que acaban entrando en contacto.	13
Figura 10 Esquema del proceso de fabricación y sus sucesivas etapas, junto a fotografías de la maquinaria utilizada y los materiales obtenidos en cada una de ellas.....	16
Figura 11 a) Tren de laminación FYI DW5110 utilizado; b) Lámina de mezcla LDPE-ADC obtenida	16
Figura 12 Prensa para termoconformado. Se observa el plato frío (izquierda) y el plato caliente (derecha).	17
Figura 13 Representación esquemática de la plancha introducida en la prensa para el termoconformado.....	17
Figura 14 Precursor obtenido tras el proceso de termoconformado (15cm de diámetro, 0.2cm de altura).	18
Figura 15 Prensa de plato caliente utilizada en la producción. Entre los platos, colocado el molde de ICM.	18
Figura 16 Etapas del proceso de espumado mediante Improved Compression Moulding (ICM). D ₁ es el eje de expansión y D ₂ un eje perpendicular a éste.	19

Figura 17 Espuma resultante tras el proceso de fabricación (derecha) en comparación con el precursor del que se parte (izquierda). La altura de cada muestra variará según el grado de expansión alcanzado.	19
Figura 18 Captura del programa informático de registro de parámetros de la prensa. Se observan los controles [a)], así como los registros gráficos, del valor de fuerza ejercida, desplazamiento del pistón, temperatura del plato etc [b)].	21
Figura 19 Puntos de medida de la altura de la espuma.	21
Figura 20 Balanza termogravimétrica utilizada en este trabajo.	22
Figura 21 Fotografía del microscopio electrónico de barrido utilizado en este trabajo.	23
Figura 22 Ejemplo de imagen obtenida de una sección completa de material celular.	23
Figura 23 Celdas isótropas con $Ay/x \approx 1$ (izquierda) y celdas anisótropas con $Ay/x \approx 2$ (derecha).	25
Figura 24 Aproximación de la celda a una elipse y tamaño de la misma en el eje de expansión (D_1) y en dirección perpendicular (D_2).	26
Figura 25 TGA de tres planchas distintas obtenidas en el tren de laminado.	29
Figura 26 TGA ampliado para observar en detalle la pérdida de masa producida por la descomposición de la ADC.	29
Figura 27 TGA siguiendo un programa térmico equiparable al sufrido durante el espumado. ..	30
Figura 28 Grados de expansión de las muestras. a) Cinética a 0.5MPa; b) Cinética a 7.5MPa ..	31
Figura 29 Densidad de las espumas. a) Cinética a 0.5MPa; b) Cinética a 7.5MPa	31
Figura 30 Grados de expansión de las muestras fabricadas a distintas presiones.	32
Figura 31 Densidad de las espumas fabricadas a distintas presiones.	33
Figura 32 Evolución temporal de la temperatura en ambas cinéticas.	33
Figura 33 Evolución temporal de la presión. a) Cinética a 0.5MPa; b) Cinética a 7.5MPa.	34
Figura 34 Pruebas a “molde vacío” tanto a 0.5MPa como a 7.5MPa.	35
Figura 35 Desplazamiento absoluto del pistón en las diferentes muestras de las cinéticas.	36
Figura 36 Evolución temporal de la temperatura en las diferentes muestras con grado de expansión máximo.	37
Figura 37 Evolución temporal de la presión en las diferentes muestras con grado de expansión máximo.	37
Figura 38 Evolución de la presión a medida que aumenta la temperatura a diferentes presiones iniciales.	38
Figura 39 Desplazamiento absoluto del pistón en muestras elaboradas a diferentes presiones.	39
Figura 40 Plano en que se estudian las muestras en el microscopio electrónico de barrido.	39
Figura 41 Imágenes SEM de distintas muestras a 0.5MPa (Plano de expansión). a) 15min; b) 18min; c) 20min; d) 22min; e) 24min.	40
Figura 42 Distribuciones del tamaño de celda, ponderando con respecto al área, de distintas muestras a 0.5MPa. a) 15min; b) 18min; c) 20min; d) 22min; e) 24min	41
Figura 43 Imágenes SEM de distintas muestras (Plano de expansión). a) 0.5MPa; b) 1.5MPa; c) 3.5MPa; d) 5.5MPa; e) 7.5MPa	43
Figura 44 Distribuciones del tamaño de celda, ponderando con respecto al área, de distintas muestras. a) 0.5MPa; b) 1.5MPa; c) 3.5MPa; d) 5.5MPa; e) 7.5MPa	44
Figura 45 Modelo 1 representado junto a la gráfica real obtenida para la muestra a 0.5MPa. ..	46
Figura 46 Modelo 2 representado junto a la gráfica real obtenida para la muestra a 0.5MPa. ..	46

Figura 47 Modelo 3 representado junto a la gráfica real obtenida para la muestra a 0.5MPa.. 47
Figura 48 Modelo 4 representado junto a la gráfica real obtenida para la muestra a 0.5MPa.. 48
Figura 49 Representación simultánea de los diversos modelos teóricos propuestos. 48