

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author

Caracterización y estudio comparativo de materiales celulares poliméricos obtenidos mediante moldeo por inyección con espumación física o química

Jaime Francisco Gómez-Gómez
Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona

Directores:

Miguel A. Sánchez Soto y David Arencón Osuna

Doctorado en Ciencia e Ingeniería de los Materiales
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica

Barcelona a 23 de abril de 2013

Tesis presentada para obtener el título de doctor por la Universitat Politècnica de Catalunya, BarcelonaTech



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Para Cintia y Darío, por hacer de este viaje una experiencia inolvidable.

Agradecimientos

Desarrollar un trabajo como este siempre involucra a una gran cantidad de personas que con su esfuerzo contribuyen a darle su forma final.

Ante todo a Miguel Sánchez Soto y a David Arencón Osuna, mis directores, por su consejo, paciencia y atinados comentarios a lo largo de estos 3 años que ha tomado elaborar este trabajo.

Por supuesto, a la profesora María Lluïsa MasPOCH, directora del Centre Català del Plàstic, y al profesor Antonio Martínez Benasat por permitirme desarrollar el proyecto en las instalaciones del centro y por motivarme a entrar de lleno en el ámbito de los polímeros.

Asimismo, agradecer a todos los responsables de las distintas áreas, por atender pacientemente mis preguntas y dudas: José Ignacio Velasco, Marcelo Antunes, Orlando Santana, Silvia Illescas, Vera Realinho. A Angélica Cáceres, y mi paisano, el buen Edgar Franco Urquiza que aunque no continúen en el centro, fueron un gran apoyo durante el tiempo en que coincidimos en este espacio. A Josep Palou, del laboratorio de microscopía electrónica de barrido de la ETSEIT, por las maratónicas sesiones y las sabrosas charlas sobre arte y fotografía. A Annita y Alba, por su orientación y apoyo durante nuestra estancia temporal no solo en el CCP sino en Terrassa.

A mis otros compañeros doctorandos, Jonathan, Tobías, Gabriel, y Julio (que ya está de regreso en casa), y a los relativamente recién llegados Liang y Hakim por compartir ideas, puntos de vista, así como por la convivencia y camaradería demostrada en este tiempo.

También agradezco el apoyo recibido desde Guadalajara de parte de los colegas Beto, Francisco y Héctor.

A mi familia: mis padres Carmelita y Don Jimmy (siempre en nuestra memoria), a mis hermanos Álvaro y Titi, a Zuzú y Wade por su apoyo moral, así como a Doña Paty y Don Manuel por su enorme apoyo en ambos lados del océano.

Por último, a la Universidad de Guadalajara y al Programa de Mejoramiento al Profesorado (PROMEP) por haberme dado esta gran oportunidad.

Barcelona a 23 de abril de 2013

Resumen

En el presente trabajo se analizan las estructuras celulares de espumas poliméricas inyectadas a través de los métodos de espumación física o química. Como polímero base para el estudio preliminar de moldeo por inyección de espumación química se ha seleccionado el estireno acrilonitrilo (SAN. Para la segunda etapa se seleccionaron el polietileno tereftalato-glicol, PETG y el etileno-propileno copolímero en bloque EPBC para estudiar las estructuras celulares obtenidas por moldeo por inyección tanto por medio de espumación física, Mucell®, como a través de espumación química.

Los parámetros de proceso de inyección elegidos como variables de estudio han sido la temperatura de inyección, temperatura de molde, velocidad de inyección y el porcentaje de gas. En función del tipo de estudio se han seleccionado distintas geometrías (halterio tipo 1A y/o placa de 100 mm por 100 mm por 5 mm de espesor). La caracterización de la morfología celular se llevó a cabo mediante SEM y microscopía óptica. En algunos casos se llevó a cabo una caracterización térmica mediante DSC y DMTA. La caracterización mecánica se realizó a través de ensayos de tracción y flexión y la caracterización a fractura mediante ensayos con geometría Charpy. Finalmente se efectuó el estudio de la presión en el interior de la cavidad en inyección por espumación física.

Como conclusiones generales se observa que a través de espumación física se obtienen estructuras celulares más finas con tamaño de celda menores a 50 μm pero con mayor anisotropía celular a lo largo de la pieza en comparación con las obtenidas por espumación química. Las estructuras obtenidas por espumación química presentan mayor homogeneidad, con celdas en torno a los 50 μm y densidades celulares similares a las obtenidas por espumación física. Todas las muestras presentan una estructura piel/núcleo cuyo ratio se ve afectado por las condiciones de proceso y afecta a los valores de las propiedades mecánicas y a fractura evaluadas.

Abstract

In the present work the cell morphologies and mechanical properties of chemically and physically injection molded polymer foams were analyzed. For a preliminary stage using chemical foaming agents, styrene acrylonitrile (SAN) was selected. For the second stage poly (ethylene terephthalate-co-1,4-cyclohexylene-dimethylene terephthalate) (PETG) and an ethylene propylene block copolymer (EPBC) were used to study the cellular structures produced using a chemical foaming agent and the physical foaming Mucell® process.

The injection molding parameters selected as study variables were: injection temperature, mold temperature, injection speed and the gas concentration. Depending on the type of study, two different geometries were selected (ISO tensile specimen and/or 100 mm x 100 mm x 5 mm squared plate). Foam morphology characterization was performed using SEM and optical microscopy. In some cases, DSC and DMTA analyses were used for thermal characterization. Mechanical characterization was performed using tensile and flexural tests while fracture behavior was characterized under Charpy impact mode. Finally a mold cavity pressure study was conducted during the physical foaming process.

As general conclusions, it has been observed that even though physical foaming with Mucell® is capable of producing finer cell structures, with cell sizes smaller than 50 μm , such structures exhibit a higher degree of anisotropy along the melt flow in the mold cavity than those obtained using chemical foaming agents. Cell structures obtained through chemical foaming present a higher degree of uniformity, with cell sizes in the range of 50 μm and cell densities similar to those obtained through physical foaming. All samples exhibit a skin/core structure whose ratio is influenced by processing conditions, affecting its mechanical properties and fracture behavior.

Índice

| | |
|---|-----------|
| Agradecimientos | iii |
| Resumen | v |
| <i>Abstract</i> | vi |
| Nomenclatura | xi |
| Introducción | 1 |
| Estructura del documento | 5 |
| Capítulo 1. Espumas poliméricas termoplásticas | 7 |
| 1.1. Conceptos básicos sobre las espumas poliméricas | 8 |
| 1.1.1. Estructura de las espumas | 10 |
| 1.1.2. Propiedades de las espumas | 15 |
| 1.1.3. Conceptos básicos sobre el procesos de espumación | 16 |
| 1.1.4. El proceso de espumación en inyección | 20 |
| 1.2. Espumación microcelular | 23 |
| 1.2.1. Inyección de espumas microcelulares | 25 |
| 1.2.2 Comportamiento mecánico de las espumas microcelulares | 28 |
| 1.2.3 Comportamiento térmico | 32 |
| 1.3. Materiales microcelulares reforzados: Estado del Arte | 33 |
| Capítulo 2 Marco Teórico | 39 |
| 2.1. Predicción del módulo elástico | 40 |
| 2.1.1. Modelo de Hobbs | 41 |
| 2.1.2. Modelo de la ley de la segunda potencia | 42 |
| 2.1.3. Modelo normalizado de Hobbs para espumas estructurales y modelo modificado de Hobbs | 43 |
| 2.1.4. Modelo de la viga I de Throne | 44 |
| 2.1.5. Modelo adaptado de Halpin-Tsai | 44 |
| 2.1.6. Modelo basado en reducciones de peso | 44 |
| 2.2. Sobre la solubilidad en los sistemas polímero-gas | 45 |
| 2.2.1. La solubilidad y difusividad del nitrógeno | 47 |

| | |
|---|-----------|
| Capítulo 3. Materiales y métodos experimentales | 49 |
| 3.1. Descriptiva de Materiales | 50 |
| 3.1.1. Copolímero estireno acrilonitrilo | 50 |
| 3.1.2. Copolímero etileno- polipropileno en bloque | 50 |
| 3.1.3. Poli (etilen tereftalato-glicol) | 51 |
| 3.1.4. Agentes espumantes químicos | 51 |
| 3.1.5. Agente nucleante químico | 52 |
| 3.2. Procesamiento | 52 |
| 3.2.1. Espumación química de probetas Halterio 1A | 52 |
| 3.2.2. Espumación física en placas cuadradas | 53 |
| 3.2.3. Espumación química en placas cuadradas | 54 |
| 3.3. Caracterización morfológica y densidad aparente | 54 |
| 3.3.1. Densidad aparente y fracción volumétrica de vacío | 54 |
| 3.3.2. Microscopía óptica | 55 |
| 3.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) | 56 |
| 3.3.4. Análisis morfológico | 56 |
| 3.4. Caracterización térmica | 57 |
| 3.4.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) | 57 |
| 3.4.2. Análisis térmico dinamomecánico (DMTA) | 58 |
| 3.5. Caracterización mecánica | 59 |
| 3.5.1. Ensayos de tracción | 59 |
| 3.5.2. Ensayos de flexión por 3 puntos | 59 |
| 3.5.3. Ensayos de impacto | 60 |
| 3.6. Estudio de la presión interior en la cavidad | 61 |
| | |
| Capítulo 4. Resultados y Discusión | 63 |
| | |
| 4.1. Resultados de espumación química en probetas halterio de SAN | 64 |
| 4.1.1. Densidad aparente en probetas halterio SAN | 65 |
| 4.1.2. Ensayos de tracción probetas halterio SAN | 69 |
| 4.1.3. Análisis morfológico de imágenes de probetas halterio | 71 |
| 4.2. Espumación física de placas cuadradas de 5 mm de EPBC | 76 |
| 4.2.1. Estudio de la densidad aparente | 76 |
| 4.2.2. Estudio de los efectos de los parámetros de inyección en la morfología celular y la fracción volumétrica de huecos | 77 |
| 4.2.2.1. Efecto de la velocidad de inyección | 78 |
| 4.2.2.2. Efecto del volumen de dosificación | 80 |
| 4.2.2.3. Efecto de la temperatura del molde | 82 |

| | |
|---|------------|
| 4.2.3. Influencia de los parámetros del proceso en las propiedades térmicas y dinámico-mecánicas | 83 |
| 4.2.3.1. Resultados del análisis por medio de DMTA y DSC | 84 |
| 4.2.4. Propiedades mecánicas | 87 |
| 4.2.4.1. Ensayos de flexión en 3 puntos en probetas de EPBC espumado físicamente | 87 |
| 4.2.4.2. Aplicación de modelos teóricos para la predicción del módulo elástico en espumas de EPBC espumadas físicamente | 92 |
| 4.3. Espumación física de placas cuadradas de 5 mm de PETG | 94 |
| 4.3.1. Estudio de la densidad aparente | 94 |
| 4.3.2. Estudio de los efectos de los parámetros de inyección en la morfología celular y la fracción volumétrica de huecos | 95 |
| 4.3.2.1. Efecto de la velocidad de inyección | 96 |
| 4.3.2.2. Efecto del volumen de dosificación | 97 |
| 4.3.2.3. Efecto de la temperatura de molde | 99 |
| 4.3.3. Efectos de los parámetros de proceso en las propiedades térmicas y térmico-mecánicas | 101 |
| 4.3.3.1. Análisis térmico dinamomecánico (DMTA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). | 101 |
| 4.3.4. Propiedades mecánicas | 104 |
| 4.3.4.1. Ensayos de flexión en 3 puntos en probetas de PETG espumado físicamente | 104 |
| 4.3.4.2. Aplicación de modelos para la predicción del módulo elástico en espumas de PETG espumadas físicamente | 109 |
| 4.4. Espumación química de placa cuadrada de 5 mm de EPBC | 111 |
| 4.4.1. Densidad aparente en placas cuadradas 5 mm por espumación química | 112 |
| 4.4.2. Estudio de los efectos de los parámetros de inyección en la morfología celular y la fracción volumétrica de huecos | 113 |
| 4.4.2.1. Efectos de la velocidad de inyección | 113 |
| 4.4.2.2. Efectos de la temperatura de molde | 115 |
| 4.4.2.3. Efecto del porcentaje de agente espumante químico | 116 |
| 4.4.3. Caracterización mecánica | 118 |
| 4.4.3.1. Ensayos de flexión en 3 puntos en probetas de EPBC espumado químicamente | 118 |
| 4.4.3.2. Aplicación de modelos para la predicción del módulo elástico en espumas de EPBC espumadas químicamente | 123 |
| 4.4.3.3. Ensayos de impacto Charpy en placas cuadradas de EPBC espumado químicamente | 125 |

| | |
|--|------------|
| 4.5. Espumación química de placa cuadrada de 5 mm de PETG | 132 |
| 4.5.1. Densidad aparente | 132 |
| 4.5.2. Efecto de los parámetros de inyección en la estructura celular | 133 |
| 4.5.2.1. Efecto de la velocidad de inyección | 133 |
| 4.5.2.2. Efecto de la temperatura de molde | 135 |
| 4.5.2.3. Efecto del porcentaje de agente espumante químico | 136 |
| 4.5.3. Caracterización mecánica | 137 |
| 4.5.3.1. Ensayos de flexión en 3 puntos en probetas de PETG espumado químicamente | 137 |
| 4.5.3.2. Aplicación de modelos para la predicción del módulo elástico en espumas de PETG espumadas químicamente | 142 |
| 4.5.3.3. Ensayos de impacto Charpy de PETG espumado químicamente | 145 |
| 4.6. Estudio de presión en la cavidad en espumación física | 147 |
| 4.6.1. Estudio de la presión en la cavidad en EPBC espumado físicamente | 148 |
| 4.6.2. Estudio de la presión en la cavidad en PETG espumado físicamente | 151 |
| 4.6.3. Simulación del proceso de inyección de placas cuadradas de PETG de 5 mm | 154 |
| 4.7. Comparativa general | 156 |
| | |
| Capítulo 5. Conclusiones | 165 |
| | |
| Referencias | 169 |
| | |
| Anexos | 179 |

Nomenclatura

| | |
|---------------|--|
| A | Superficie |
| A_b | Área o superficie de contacto |
| a_{cN} | Resistencia a impacto |
| B | Ancho de una muestra para ensayos de flexión |
| B_c | Dimensión interior del fuste de una viga “I” |
| b | Amplitud de aristas |
| b_N | Anchura remanente de una probeta entallada de impacto Charpy |
| Ca | Capilaridad |
| C_0 | Cantidad de gas disuelto en una matriz polimérica |
| C_0 | Concentración de gas en torno a una partícula en una matriz polimérica |
| D | Coefficiente de difusión |
| D_n | Espesor de núcleo de una viga equivalente |
| e_1 y e_2 | Espesores de piel superior e inferior de una espuma estructural |
| E | Módulo elástico |
| E_c | Energía absorbida en la rotura de una probeta en un ensayo de impacto |
| E_{nuc} | Módulo elástico del núcleo de una espuma estructural |
| E_S | Módulo elástico de la matriz polimérica sólida |
| E_{SF} | Módulo elástico de espuma estructural |
| E' | Módulo de almacenamiento |
| E'' | Módulo de pérdidas |
| E^* | Módulo complejo |
| E_d | arista |
| F_h | Fracción volumétrica de huecos |
| F_p | Caras de un poliedro |
| f^{PE} | Fracción de etileno en un copolímero |
| f^{PP} | Fracción de polipropileno en un copolímero |
| f_0 | Factor de frecuencia de nucleación |
| h | Espesor de muestra de espuma estructural |
| I | Momento de inercia de una probeta en un ensayo de flexión en tres puntos |
| k | Conductividad térmica |
| k_B | Constante de Boltzmann |
| k_h | Constante de Henry |

| | |
|---------------|--|
| L | Longitud |
| n_b | Número de moléculas de gas en el núcleo de una celda |
| N | Tasa o velocidad de nucleación total de celdas |
| N_0 | Densidad celular |
| N_{het} | Nucleación heterogénea |
| N'_{hom} | Tasa o velocidad de nucleación homogénea |
| N | Tasa de nucleación de celdas |
| \bar{n} | Número promedio de aristas |
| P | Diferencial de presión entre gas y líquido circundante |
| R | Tamaño de celda |
| R_g | Constante universal de los gases |
| R_w | Reducción total de peso de una muestra espumada con Mucell |
| r | Radio de celda |
| S | Solubilidad de un gas en un polímero |
| S_a | Solubilidad de un gas en un polímero amorfo |
| s | desviación estandar |
| s_1 y s_2 | Valores de las flechas correspondientes a la zona elástica a flexión |
| t_b | Tiempo transcurrido desde la nucleación heterogénea |
| T | Temperatura |
| T_{cr} | Temperatura crítica de proceso |
| T_g | Temperatura de transición vítrea |
| T_m | Temperatura de fusión |
| T_p | Temperatura de proceso |
| $\tan\delta$ | Tangente de pérdidas |
| V | Volumen |
| V_b | Volumen de celda |
| V_r | Velocidad de difusión radial |
| V_x | Vértice (actualizar fórmula en indesign) |
| W | Carga aplicada en un ensayo de flexión en tres puntos |
| X_m | Cristalinidad de un polímero |

Caracteres griegos

| | |
|------------------|--|
| Δ | Incremento genérico de una magnitud |
| ΔG | Energía libre de Gibbs o energía de activación |
| ΔG_{hom} | Nucleación homogénea de celdas |

| | |
|-----------------------------------|--|
| ΔH_f | Entalpía de fusión de un polímero semicristalino |
| ΔH_0 | Entalpía de fusión ideal de un polímero semicristalino |
| ΔH_s | Medida del calor de un sistema polímero gas |
| ΔP | Caída de presión |
| δ | Diferencia de fase entre deformación aplicada y la tensión producida |
| δ_f | Deflexión en un ensayo de flexión en 3 puntos |
| $\hat{\alpha}_t$ | ratio del total de los espesores de las pieles respecto al espesor de la muestra |
| – | |
| ε | Deformación |
| ε_b | Deformación a rotura |
| ε_1 y ε_2 | Valores de deformación en la zona elástica en un ensayo de flexión |
| γ | Tensión superficial de interface |
| η | Viscosidad de material fundido |
| π | Número pi: 3.141592654 |
| ϕ | Densidad relativa |
| ϕ_t | Ratio de la densidad de la espuma estructural sobre la densidad del sólido |
| ρ_f | Densidad de espuma |
| ρ_g | Densidad de gas |
| ρ_{nuc} | Densidad del núcleo espumado de una espuma estructural |
| ρ_s | Densidad del polímero de partida |
| ρ_{SF} | Densidad de la espuma estructural |
| σ | Tensión superficial |
| σ_b | Tensión de rotura |
| σ_{max} | Tensión máxima a flexión |
| θ | Ángulo de contacto o impregnación |



i

introducción

Los materiales espumados de origen natural vienen siendo utilizados por el hombre desde épocas antiguas, como por ejemplo de ello el corcho, el coral, las esponjas, entre otros. No obstante es solo recientemente que los materiales espumados sintéticos han alcanzado una notable importancia tecnológica. Gracias a su intrínseca ligereza, las espumas han estado vinculadas a aplicaciones donde el peso final del componente es un aspecto clave. En la actualidad, las espumas son utilizadas en numerosos sectores como lo son la automoción, el envase y embalaje, el aislamiento o la aeronáutica, entre otros.

Una espuma es un material celular y éste se puede definir esencialmente como un compuesto de dos fases: una fase o matriz sólida que puede ser de metal, cerámica o polímero, y una fase gaseosa que contribuye a la disminución de la densidad del material sólido y lo que repercute en sus propiedades físicas [Klempner & Sendijarevic, 2004]. Entre las distintas categorías que clasifican a los materiales celulares poliméricos, destaca aquella que alude a la morfología celular y aquella que hace referencia al tipo de polímero empleado [Klempner & Sendijarevic, 2004].

De acuerdo a su estructura celular se identifican dos tipos: las espumas de celda abierta y de celda cerrada. Las de celda abierta carecen de pared celular y por ello el gas circula libremente de una celda a otra. Por su parte, las de celda cerrada contienen gas dentro de sus paredes y en ocasiones esta morfología puede estar interconectada. En general, las espumas de celda abierta tienen aplicación como material filtrante o como aislante acústico mientras que las de celda cerrada son ampliamente utilizadas como elementos de flotabilidad.

Si se tiene en cuenta el polímero base, las espumas se subdividen en tres categorías: elastoméricas, termoestables y termoplásticas. Las elastoméricas pueden ser sometidas a grandes deformaciones elásticas y por la naturaleza misma del material, recuperar su forma una vez liberado el esfuerzo aplicado. Las espumas termoestables se fabrican a partir de la reticulación de las cadenas poliméricas, siendo uno de los ejemplos más conocidos las espumas de poliuretano. Finalmente, las espumas termoplásticas ofrecen una amplia gama de polímeros (tanto amorfos como semicristalinos) así como gran facilidad de procesamiento.

Las espumas termoplásticas pueden fabricarse por distintos métodos, entre ellos el molde por inyección. Con respecto a las piezas sólidas no espumadas fabricadas a través del moldeo por inyección, las espumas inyectadas ofrecen las siguientes ventajas:

- Reducción del peso final de la pieza.
- Menores temperaturas y presiones de procesamiento.
- Reducción de rechupes.
- Menor tiempo de ciclo.

Entre las desventajas de las espumas inyectadas se encuentran:

- Reducción de los valores de las propiedades mecánicas globales.
- Dificultad para controlar las estructuras celulares en algunos materiales.
- Acabados superficiales poco uniformes o rugosidad.

Producto de la investigación en este campo [Martini-Vvedensky, 1984; Suh, 1996], en el Instituto Tecnológico de Massachusetts se desarrolló el método de inyección de espumas microcelulares comercialmente conocido como Mucell® [Okamoto, 2003]. Las espumas microcelulares, espumas con tamaños de celda menores a 100 μm , surgen a partir del reto de reducir el consumo de plástico en la industria del envase para alimentos [Kumar, 2004]. Dado que los envases se fabrican con paredes muy delgadas, utilizar técnicas de espumación convencionales produciría celdas mayores a los 250 μm y con ello una notable disminución en las propiedades del producto como la rigidez, estanqueidad, resistencia, etc. A raíz de esto, la idea de producir espumas microcelulares cobró fuerza en las últimas dos décadas.

A pesar del creciente interés de la industria en el uso y aplicación de las espumas poliméricas microcelulares, éstas no han sido todavía plenamente adoptadas como materiales de uso común. La reducción en peso de los productos microcelulares trae como consecuencia una reducción de coste en su fabricación, con un límite por debajo del cual las propiedades mecánicas se ven severamente afectadas. El proceso además presenta otras ventajas sobre la inyección convencional. Al tener que eliminar una menor cantidad de calor es posible adelantar la expulsión de la pieza con lo que probablemente puede acortarse el ciclo y con ello se reducen los costes de fabricación de manera significativa. Por otra parte, la reducción de la viscosidad del polímero debido a la presencia del agente espumante, permite reducir el espesor de las piezas hasta un 25 % en relación con piezas inyectadas convencionalmente.

A su vez, el proceso permite obtener piezas sin contracciones superficiales y una mayor estabilidad dimensional, además de que permite trabajar con presiones más bajas que las necesarias en inyección convencional, o con inyectoras más pequeñas cuya fuerza de cierre es menor. Todas estas ventajas del moldeo por inyección de espumas microcelulares, en relación con la inyección convencional, convierten a esta técnica en una opción estratégica para la industria del plástico.

Este proceso ha sido aplicado a varios termoplásticos (PA, PE, PS, PVC, PP, PET), generando espumas poliméricas microcelulares con algunas ventajas importantes frente a las espumas convencionales y los materiales de partida. Particularmente, presentan elevada

rigidez específica, alta resistencia al cizallamiento, muy buena resistencia al impacto e incluso una tenacidad aceptable [Sun, 2002; Guan, 2006]. Todavía hay numerosos factores que condicionan la estructura final del polímero microcelular y que requieren de un mayor estudio. Por ejemplo, aún no se ha establecido con claridad cuales son los efectos que tienen la temperatura del molde, la concentración de agente espumante o el tiempo de ciclo sobre la morfología celular. Hacia estos aspectos se dirige una parte de los objetivos de esta propuesta de investigación. El comportamiento mecánico de los materiales poliméricos microcelulares presenta algunas incertidumbres que se deberán resolver para desarrollar criterios de diseño y manufactura de componentes estructurales con estos materiales.

Objetivos

En función de lo expuesto anteriormente, a través de un estudio detallado del comportamiento de las espumas termoplásticas obtenidas se puede contribuir al conocimiento sobre estos materiales para poder aportar soluciones optimizadas. Partiendo del proceso de inyección, se pretende comprender cuales son los efectos que tienen los parámetros de este proceso sobre las estructuras celulares resultantes. Cabe destacar que parte del desarrollo experimental de esta tesis forma parte del marco general del proyecto “Comportamiento en servicio e integridad estructural de termoplásticos microespumados por inyección: proceso de transformación y caracterización mecánica” (MAT2009-14294-C02-02)

Los objetivos de este proyecto de investigación se pueden desglosar de la siguiente forma:

Objetivos generales:

- Caracterización de las propiedades termo-mecánicas de materiales espumados inyectados en función de los parámetros del proceso.
- Comparación de materiales espumados obtenidos mediante agentes espumantes físicos y químicos.

Objetivos particulares:

- Caracterizar la morfología celular obtenida.
- Analizar el efecto de la estructura celular sobre las propiedades térmicas y mecánicas.
- Realizar un estudio exploratorio con el polímero amorfo estireno acrilonitrilo (SAN).
- Establecer una comparativa entre la espumación en polímeros, poli (etileno tereftalato-glicol (PETG) y copolímero en bloque etileno-propileno (EPBC).
- Optimización de la estructura celular de los compuestos inyectados mediante ajustes en las propiedades del polímero de partida.

En el presente trabajo se utilizaron 3 tipos de polímeros: dos amorfos y uno semicristalino. Dado el interés de una empresa por evaluar la viabilidad para la implementación del proceso de espumación química, se inició una serie de experimentos con el copolímero estireno acrilonitrilo (SAN) con el que se inyectaron probetas halterio para ensayos de tracción.

Por otro lado, para el estudio comparativo se seleccionaron dos polímeros distintos, uno semicristalino y uno amorfo. Del grupo de los materiales semicristalinos se seleccionó el copolímero en bloque etileno-polipropileno (EPBC) por ser unos de los más utilizados en la industria pero que presenta dificultades para su espumación por medios físicos y químicos. La mayoría de los estudios se han concentrado en el PP cargado, y existen pocos estudios relacionados con la espumación de PP modificado [Yu, 2011], por lo que se debe ampliar la investigación sobre los parámetros que se busca optimizar al utilizar polímeros de este tipo. Por su parte, además de que aún no se reportan estudios de espumación microcelular por inyección en este polímero, se ha seleccionado el poli (etileno tereftalato-glicol) (PETG).

Estructura del documento

La memoria de esta tesis consta de 5 capítulos y la presente introducción. El primer capítulo aborda los conceptos básicos sobre las espumas poliméricas y sus procesos de manufactura. Posteriormente se recopila un estado del arte sobre las espumas microcelulares en el que se incluyen sus métodos de fabricación y propiedades correspondientes.

En el segundo capítulo se abordan los aspectos teóricos que conciernen a la predicción del módulo elástico de las estructuras microcelulares tipo sándwich y se abordan los aspectos que afectan la solubilidad de un gas en los polímeros.

El tercer capítulo describe los materiales utilizados para la presente investigación, la preparación de las probetas y las técnicas experimentales utilizadas para el estudio de las estructuras celulares así como la caracterización térmica y mecánica de las espumas.

El cuarto capítulo presenta los resultados del proceso experimental, agrupados por tipo de polímero, probeta y método de espumación empleado, acompañados de su correspondiente análisis morfológico, estudio de propiedades mecánicas, en su caso propiedades térmicas y una comparativa global de los resultados de los análisis entre las condiciones representativas estudiadas.

Finalmente, en el quinto capítulo se presentan las conclusiones del estudio así como los posibles desarrollos a futuro en el área de la inyección de las espumas estructurales.

1

*Espumas poliméricas
Termoplásticas*

$$3F - E = 6$$

$$\dot{N} = f_0 C_0 \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)$$

$$\Delta G_{hom} = -\frac{4\pi}{3} \Delta P r^3$$

5 μm

1.1. Conceptos básicos sobre las espumas poliméricas

Actualmente las espumas, o materiales celulares, más utilizadas a nivel comercial son las espumas poliméricas, sin embargo, también se pueden fabricar espumas a partir de otro tipo de matrices como los metales o las cerámicas y los vidrios. Para efectos del presente trabajo, nos centraremos en las espumas poliméricas y su proceso.

Los materiales termoplásticos espumados, por su amplio rango de propiedades se utilizan en una gran variedad de aplicaciones industriales. Su desarrollo ha permitido comprender cómo los parámetros de fabricación afectan a dichas propiedades y en gran medida modificarlas, para en función de ello, destinarlas en ámbitos específicos. En la figura 1.1 se representan las propiedades de las espumas poliméricas asociadas con una aplicación.

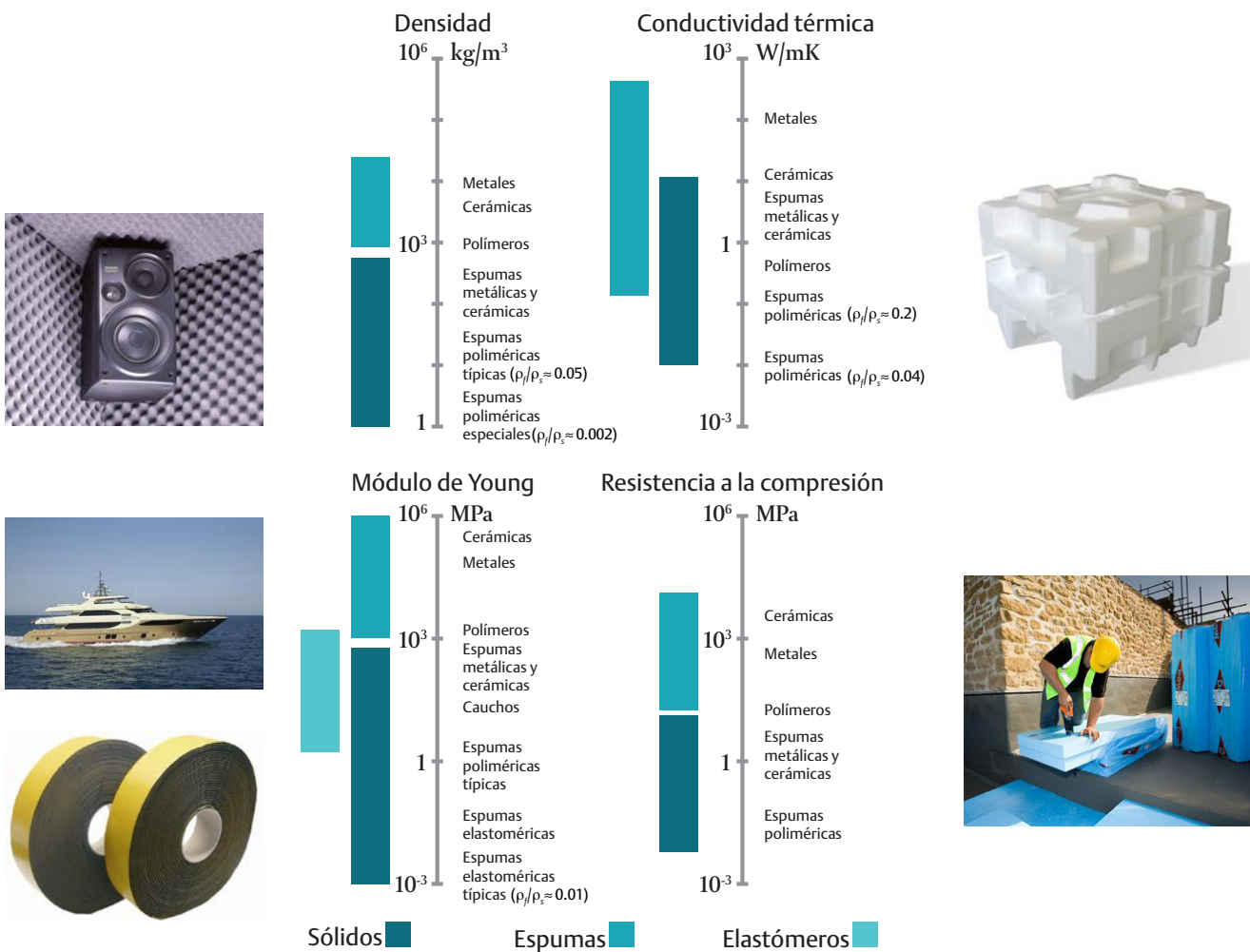


Figura 1.1. Esquema de las propiedades generales de las espumas y su aplicación (basado en Klempner y Sendirajevic, 2004).

Las propiedades de estos materiales dependen inicialmente en gran medida del tipo de celda, de las cuales se identifican dos clases: las de celda abierta, que como se indicó en el apartado introductorio, carecen de pared celular y por ello el gas circula libremente en una celda a otra (ver figura 1.2). Las de celda cerrada, por el contrario dentro de sus paredes contienen gas y en ocasiones esta morfología puede estar interconectada. .

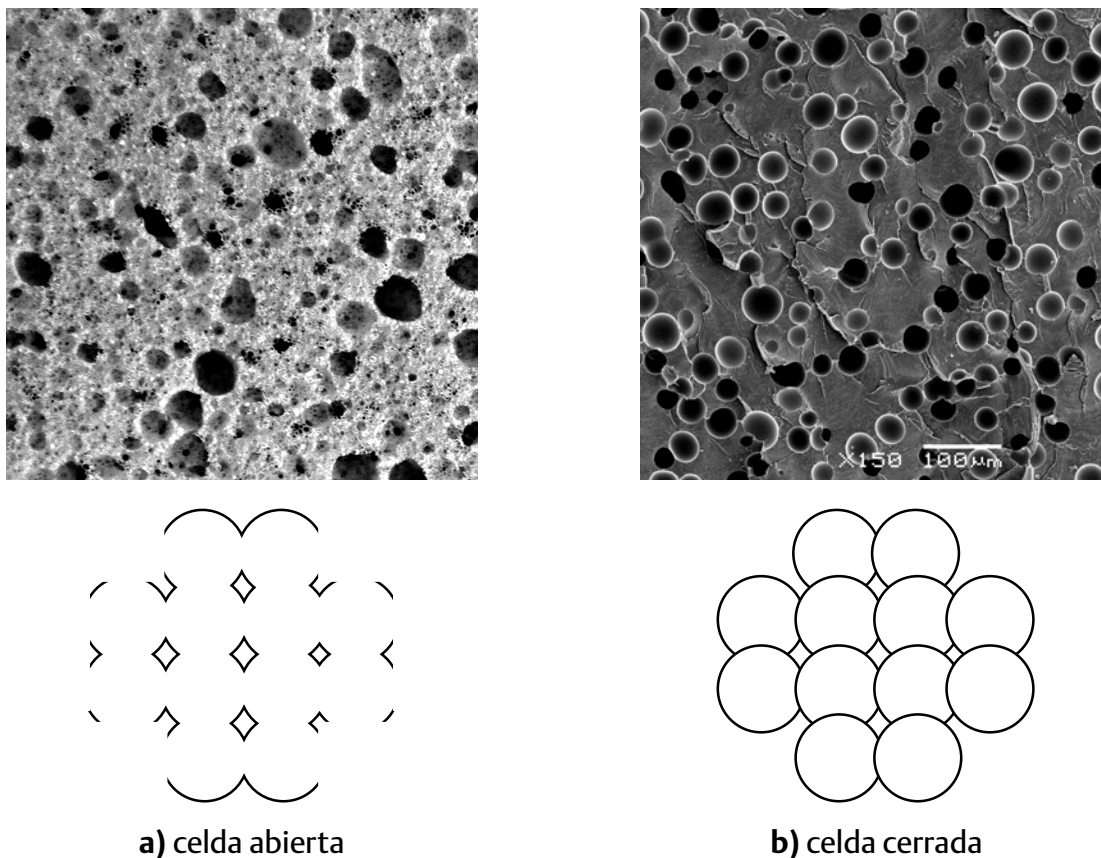


Figura 1.2. Esquema de la estructura de: a) Espuma de celda abierta; y b) Espuma de celda cerrada.

En las estructuras de celda abierta el aire circula libremente dentro de las celdas y el polímero se encuentra distribuido en las aristas y los vértices (Figura 1.2a). En el caso de las espumas de celda cerrada (Figura 1.2b), cada celda puede estar rodeada por caras interconectadas. La gran mayoría de espumas corresponden al modelo de celda cerrada [Mills, 2007]. Si bien en este modelo las caras de las celdas pueden tener un espesor mayor que el de celda abierta, es posible que durante su conformación se rompan y pierdan su forma.

Por su parte, Ashby y Johnson [2010] proponen una clasificación por sus atributos, donde las espumas se pueden clasificar de la siguiente forma: espumas estructurales y espumas flexibles. Las espumas estructurales tienen un alto ratio de rigidez-reducción de peso, alta absorción del sonido, alta resistencia al impacto, pero baja resistencia a la tracción. Otra característica importante de las espumas denominadas estructurales es que poseen una piel sólida que les confiere un comportamiento mecánico diferente a una espuma homogénea sin piel, además de que la piel es producto inherente del proceso de moldeo por inyección. En la tabla 1.1 se resume esta clasificación por atributos.

Tabla 1.1.

Clasificación de las espumas por sus atributos (Fuente: Ashby & Johnson, 2010).

| Atributos de las espumas poliméricas | Espumas Flexibles | Espumas Rígidas |
|--|----------------------|----------------------|
| Precio (€/kg) | 1-9 | 2-50 |
| Densidad (Mg/m ³) | 0.03-0.1 | 0.07-0.5 |
| Atributos técnicos | | |
| Módulo de Elasticidad (GPa) | 0.0001-0.01 | 0.05-0.5 |
| Elongación (%) | 10-100 | 2-10 |
| Tenacidad de fractura (MPa/m ²) | 0.002-0.1 | 0.01-0.1 |
| Dureza Vickers (Hv) | – | 0.1-1.2 |
| Resistencia a la cedencia (MPa) | 0.02-0.07 | 0.4-12 |
| Temperatura de servicio (°C) | 70-110 | 80-150 |
| Calor específico (J/kg·K) | 1750-2260 | 1120-1910 |
| Conductividad térmica (W/m·K) | 0.04-0.08 | 0.03-0.6 |
| Dilatación térmica (10 ⁻⁶ /K) | 115-220 | 20-70 |
| Eco-Atributos | | |
| Contenido de energía (MJ/kg) | 150-190 | 150-180 |
| Potencial para su reciclaje | bajo | bajo |
| Atributos estéticos | | |
| Tono: bajo (0) y alto (10) | 1-2 | 3-4 |
| Amortiguado (0) timbre (10) | 1-2 | 3-4 |
| Suave (0) fuerte (10) | 1-2 | 3-4 |
| Cálido (0) frío (10) | 8-9 | 8-9 |
| Características relativas a otros polímeros | | |
| | Suavidad | Rigidez y ligereza |
| | Resiliencia | Flotabilidad |
| | Absorción de energía | Absorción de energía |

1.1.1. Estructura de las espumas

A pesar del amplio espectro de matrices poliméricas con las que se pueden fabricar espumas, existen algunos conceptos básicos para su estudio. Eaves [2004] las define a partir de su estructura celular y sus propiedades resultantes. Respecto a la estructura celular, esta se genera por medio de un proceso de nucleación y expansión de celdas en la matriz polimérica. Durante la expansión celular, dicha estructura va cambiando a lo largo de varias etapas. En la etapa inicial, se dispersan pequeñas celdas esféricas en la matriz polimérica en estado líquido, consiguiendo una pequeña disminución en la densidad. Conforme dichas celdas se expanden, se consigue la menor densidad celular, producto del compacto empaquetamiento. Posteriormente la composición de celdas esféricas comenzará a distorsionarse en estructuras poliédricas, de acuerdo con Eaves, similares a dodecaedros pentagonales (ver figura 1.3a). Después, por efecto de la tensión superficial y la viscosidad del material, este fluye hacia las intersecciones para formar aristas de sección transversal de tres puntas (ver figura 1.3b).

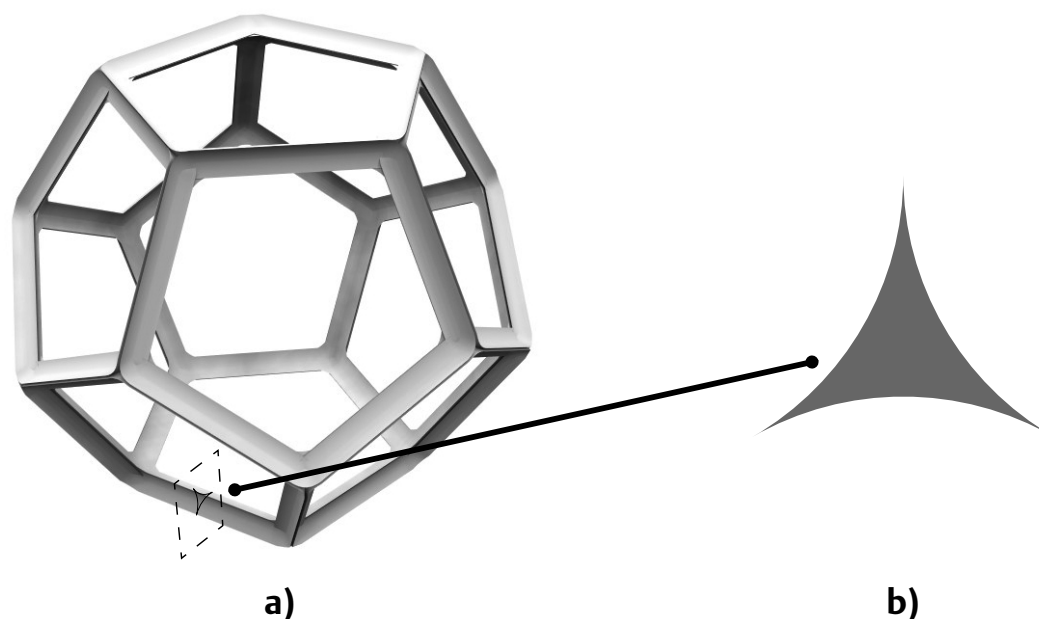


Figura 1.3. Esquema de: a) celda con forma de dodecaedro pentagonal b) sección transversal de una arista (Adaptado de: Mills, 2007)

La etapa final puede involucrar la ruptura de la pared celular, lo que comporta una espuma de celda abierta. Así, de acuerdo con el grado de expansión y de la formulación específica, la espuma podrá presentar una estructura celular de celda abierta, cerrada o interconectada.

Otra característica importante de las espumas es su densidad. El parámetro usado para la medición de esta propiedad es la densidad relativa (ϕ), que es la densidad de la espuma (ρ_f) respecto a la densidad del polímero de partida (ρ_s):

$$\phi = \frac{\rho_f}{\rho_s} \quad (1.1)$$

La densidad relativa también se conoce como la fracción de volumen del polímero de una espuma. Cabe mencionar que las espumas poliméricas se pueden producir en densidades comprendidas en el rango $1.6 \text{ kg/m}^3 - 960 \text{ kg/m}^3$ [Landrock, 1995], aunque para otros, para considerar a un material como celular, su densidad no debe sobrepasar los 100 kg/m^3 [Antunes, 2010].

El tamaño de celda es otra característica de las espumas. En la práctica, las espumas presentan una amplia distribución de tamaños de celda. Por lo general los fabricantes especifican un tamaño de celda promedio o bien un rango de tamaños. La producción de celdas de diferentes tamaños se debe en parte a su nucleación aleatoria en el espacio y el tiempo, y por otro lado al crecimiento de grandes celdas producto de la difusión del gas de las celdas más pequeñas. La difusión del gas de las celdas pequeñas hacia las grandes se puede comprender a partir de la ecuación clásica de la presión en el interior de una celda inmersa en un líquido:

$$P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.2)$$

donde P es el diferencial de la presión entre el gas y el líquido circundante, γ es la tensión superficial de la interface y r es el radio de la celda. Las celdas de menor tamaño contienen el gas a mayores presiones que las celdas más grandes y por ello la difusión se produce desde las pequeñas hacia las grandes [Eaves, 2004]. El tamaño de celda en una espuma convencional varía desde los 250 μm hasta el orden de los milímetros. A nivel comercial, una espuma se considera microcelular si su tamaño es menor a los 100 μm aunque para otros, para considerar a una espuma como tal, el tamaño de celda deberá ser menor a los 50 μm [Xu, 2010]. En el apartado correspondiente a las espumas microcelulares se abundará un poco más sobre este tema.

La forma de la celda también es otra característica esencial en el estudio de los materiales celulares. Las espumas poliméricas de baja densidad que se forman a partir de la nucleación de burbujas en expansión por lo general tienen una forma de dodecaedro pentagonal. Si bien existe muy detallada literatura sobre las complejas estructuras celulares, desde las contribuciones clásicas (Euler, 1746; Hooke, 1664; Kelvin (Thomson), 1887) hasta las contemporáneas [Weaire & Phelan, 1994; Klemperer, 2004; Gabrielli, 2009] en el presente documento se abordarán los elementos esenciales de manera más general.

Las estructuras de las espumas están compuestas de tres elementos: las aristas, los vértices y las caras [Mills, 2007] (figura 1.4). En espumas no cargadas, por lo general las aristas son rectas, y en el caso de las espumas de celda cerrada, los bordes se encogen, y cuando disminuye la energía superficial, tres caras se encuentran en cada arista, formando finalmente uniones de tres picos, cuyo ángulo entre sí es de 120° .

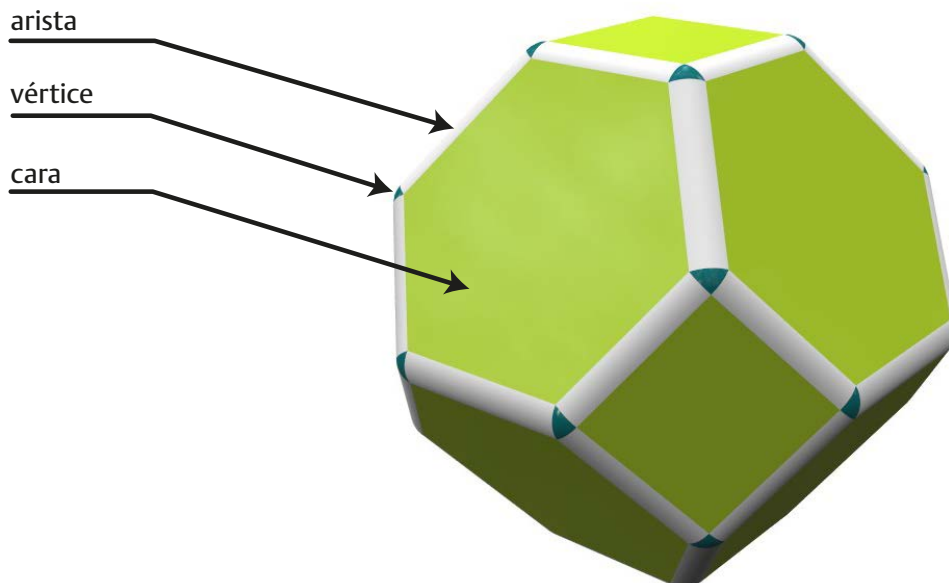


Figura 1.4. Esquemización de una celda y sus elementos esenciales.

La superficie de la sección transversal entre las aristas A esta relacionada con la amplitud de las aristas b en la siguiente expresión:

$$A = b^2 \left[\sqrt{3} - \frac{\pi}{2} \right] \quad (1.3)$$

donde b también es el radio de la curvatura de la interface. Mills (2007) señala que al examinar las secciones de las aristas en espumas de celda cerrada, es más fácil medir la distancia radial desde el punto medio de la arista hacia el punto más cercano del arco y no directamente de la anchura de la arista.

Por su parte, los vértices conectan las aristas como si se tratara de un conector metálico de una geodésica o una tridilosa. Se ha calculado [Phelan *et al.*, 1996] el volumen total por arista como una función de la distancia L entre los vértices-centros y la amplitud de la arista b a la mitad de la longitud en una espuma de tal forma que:

$$V = (\sqrt{3} - \pi/2)b^2 (L + 1.50b) \quad (1.4)$$

donde $L > b$. De acuerdo con Mills, las espumas de baja densidad contienen vértices de orden superior: si dos vértices de 4 puntas se fusionan a lo largo de una arista, el vértice resultante conecta a seis aristas y su proporción relativa es mayor en espumas de mayor densidad.

Finalmente, las caras de la estructura celular constituyen el elemento que se comporta como una membrana, la cual se arruga bajo fuerzas compresivas. Las caras suelen ser planas en espumas poliméricas no deformadas dado que no hay diferencia de presión entre las celdas.

Otra importante característica de las espumas es la forma o geometría de la celda. Para algunos, la forma más común de las celdas es el dodecaedro pentagonal [Eaves, 2004], aunque en realidad existe una gran variedad de formas. De manera más general, la geometría de la celda se puede describir a través de la fórmula o ley de Euler para los poliedros tridimensionales convexos:

$$V_x - E_d + F_p = 2 \quad (1.5)$$

donde V_x es el número de vértices, E_d representa el número de aristas y F_p las caras del poliedro [Mills, 2007]. Como 4 aristas se conectan a cada vértice de la espuma, en la celda poliédrica que se obtiene al cortar la espuma, se elimina una arista de cada vértice, quedando 3 aristas por vértice. Como cada arista en sus extremos está conectada a dos vértices, esto da un doble conteo de vértices, donde $E_d = 1.5 V_x$. Sustituyendo V_x en la expresión (1.5) queda de la siguiente manera:

$$3F_p - E_d = 6 \quad (1.6)$$

De esta forma las caras son polígonos con un número promedio de \bar{n} de aristas por cara. Como cada arista de una celda poliédrica separa a dos caras, el número total de aristas en la celda es $E_d = \bar{n} F_p / 2$. Sustituyendo en E_d en la ecuación (1.6) y despejando posteriormente, queda de la siguiente manera:

$$\bar{n} = 6 \left(1 - \frac{2}{F_p} \right) \quad (1.7)$$

Esta geometría no llena el espacio en su totalidad y en muchos casos, se ha observado que la forma de las celdas se ajusta más a la del tetracaidecaedro, que también incluye caras de cuatro lados (ver figura 1.5a). De manera más reciente, Weaire y Phelan [1994] encontraron estructuras de mayor empaquetamiento formadas por dos tipos de celdas: un dodecaedro pentagonal irregular y un tetracaidecaedro de dos hexágonos y doce pentágonos (figura 1.5b).

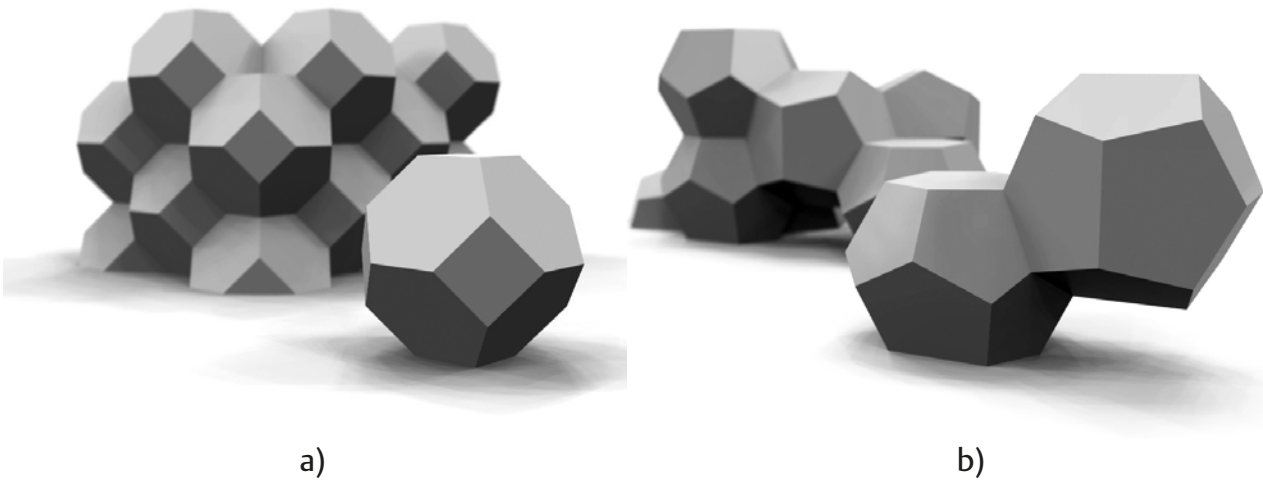


Figura 1.5. Esquema de la estructura celular: a) basada en un tetracaidecaedro regular; b) de Weaire & Phelan.

La anisotropía celular es otra característica de las espumas debido a que durante su fabricación no siempre existen las condiciones que permitan su libre expansión en las tres direcciones de forma uniforme. La anisotropía celular es la tendencia de la espuma a tener celdas deformadas ya sea en el sentido longitudinal o transversal o bien a tener espesores de pared celular irregulares. Por ello la anisotropía celular de la espuma no solo es estructural, sino que sus propiedades también se ven afectadas por dicha característica [Gibson & Ashby, 1999; Eaves, 2004].

Partiendo del conocimiento sobre la estructura celular, es posible comprender su efecto en las propiedades físicas, las cuales se abordan de manera general en el siguiente apartado.

1.1.2. Propiedades de las espumas

Las propiedades de las espumas se ven influenciadas por la estructura celular. En comparación con el polímero de partida, las propiedades mecánicas (la densidad, el módulo de elasticidad, la conductividad térmica y la resistencia a la compresión) siempre disminuyen en el material celular. Dicha disminución se acentúa en función de una mayor disminución de densidad relativa de la espuma. Además de la densidad, otra de las características estructurales que también tienen un mayor efecto en las propiedades, como se ha mencionado anteriormente, es la anisotropía celular. En una espuma con marcada anisotropía celular a lo largo y ancho de la espuma, la respuesta mecánica será mayor en el sentido de la expansión de la espuma [Klempner & Sendjarevic, 2004].

Por otro lado, en general, las espumas exhiben una curva tensión-deformación a compresión que se puede dividir en tres regiones: una primera región con un comportamiento tipo “Hooke”, una región con un plateau de colapso, y una región de densificación (ver figura 1.6).

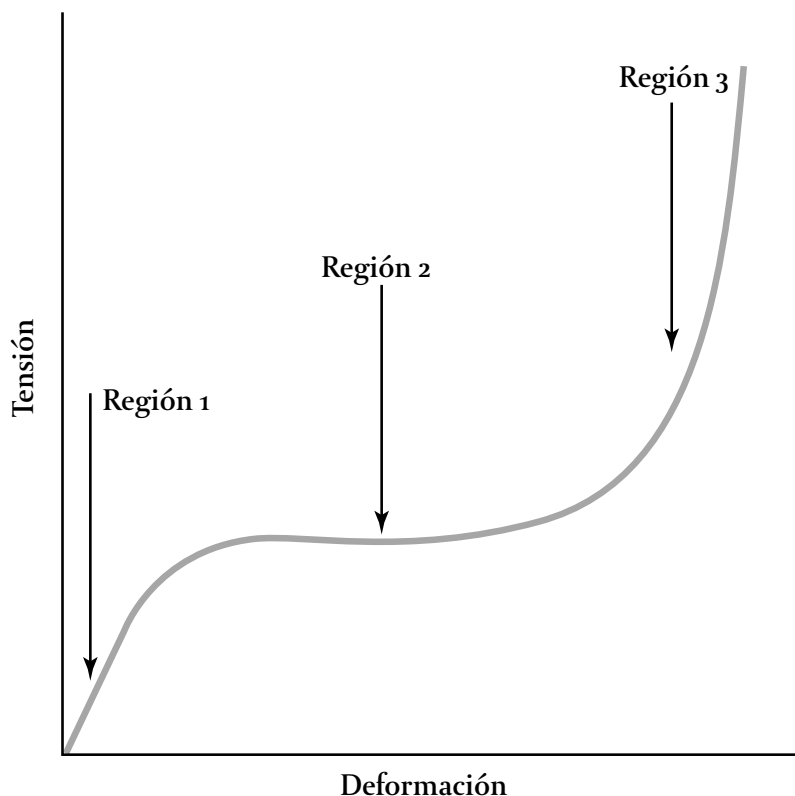


Figura 1.6. Gráfica de una curva típica tensión-deformación de una espuma a compresión (Fuente: Eaves 2004).

En la primera región, el comportamiento elástico lineal es controlado por la deformación elástica de la pared celular, y en el caso de una espuma de celda cerrada, por el alargamiento de dicha pared en función del gas que contiene. En la segunda región, las celdas colapsan debido a la flexión de las paredes celulares, y en el caso de las espumas frágiles, por el aplastamiento de las celdas o la fractura de la pared celular. Conforme la densidad de la espuma aumenta, aumenta el módulo de Young en la primera región,

lo mismo que el valor de la tensión mientras que la deformación en la que comienza la densificación se reduce. En el caso de las espumas de celda cerrada, también existe una contribución del gas en compresión, sobre todo en las regiones 2 y 3 [Eaves, 2004].

Otra propiedad de interés para la industria del envase es la capacidad que tienen algunas espumas para absorber energía mecánica. Esta cualidad se debe a que las espumas pueden mantener la fuerza pico (o desaceleración G) por debajo de un límite de rotura y con ello absorber la energía de impacto. La energía es absorbida esencialmente en la región del plateau de la curva tensión-deformación donde las celdas se deforman ya sea por flexión elástica, cedencia o deformación plástica, o aplastamiento frágil. Este comportamiento es diferente de acuerdo al tipo de espuma. Por ejemplo, en el caso de una espuma de elastómero, como el TPU, la tensión del plateau esta determinada por el pandeo elástico de las celdas donde gran parte del trabajo externo se acumula durante la deformación por el impacto. En espumas poliméricas, como las de polietileno de celda cerrada, la energía es absorbida por la deformación plástica de las celdas y con frecuencia acompañada por una pequeña recuperación casi inmediata. Las espumas frágiles también absorben energía con muy poca recuperación, donde la absorción de la energía ocurre en el momento de la fractura de las celdas.

Por su parte, las propiedades térmicas de las espumas se han abordado desde dos perspectivas: las relacionadas con la estructura celular y aquellas inherentes al material polimérico de partida. En el caso de las primeras, destaca la baja conductividad térmica que está gobernada por cuatro factores: la conducción del calor a través del polímero sólido, la conducción del calor a través del gas, la convección del calor a través de las celdas, y la radiación del calor a través de las celdas. Eaves [2004] aclara que la convección solo es significativa en espumas con celdas extremadamente grandes, mayores a 10 mm.

De igual forma, el tamaño de celda afecta a la conductividad térmica de la espuma, donde conforme se reduce el tamaño de celda, disminuye la conductividad. Esto se debe al aumento de las reflexiones internas de las paredes celulares, consiguiendo reducir la irradiación del calor.

Respecto a la segunda aproximación, que son las propiedades térmicas del polímero matriz, esta son esencialmente las temperaturas de transición vítrea (T_g) y de fusión (T_m) aunque en el caso de las espumas microcelulares, se han observado variaciones inherentes a los procesos que se comentarán en el apartado correspondiente. Por su parte, el coeficiente de dilatación y el calor específico de la espuma son esencialmente los mismos que los del polímero base. Casi todas las espumas poliméricas tienen un coeficiente de dilatación térmica en torno a $10^{-4}/K$ [Eaves, 2004].

1.1.3. Conceptos básicos sobre el procesos de espumación

Los polímeros espumados se fabrican mediante la introducción de pequeñas burbujas en el polímero en estado líquido o fundido, permitiendo el crecimiento de las burbujas, pasando por una etapa de estabilización y una etapa de solidificación, que se consigue

por la reticulación de las cadenas del polímero o bien por enfriamiento, según la matriz polimérica [Rodríguez, 1998]. La sustancia que introduce las burbujas a la matriz y produce la estructura celular en el polímero se denomina agente espumante [Eaves, 2004].

Existen varias clases de agentes espumantes, que pueden ser: gases que se expanden al disminuir la presión aplicada; líquidos que al gasificarse desarrollan las celdas; o bien agentes químicos que se descomponen generando gases o reaccionan bajo la influencia de altas temperaturas o un catalizador. Durante el proceso de fabricación de las espumas, la selección del agente espumante está estrechamente ligada al proceso y sus condiciones o parámetros de control. En el caso concreto del presente trabajo, se hará un repaso general sobre los agentes espumantes que se relacionan con el proceso de inyección de materiales termoplásticos.

Por lo general, los agentes espumantes se clasifican de dos maneras: los agentes físicos (AEF) y los químicos (AEQ). Los agentes espumantes físicos proveen el gas que se expandirá en el polímero por medio del cambio de estado físico. Esto implica la volatilización de un líquido o bien la liberación de un gas comprimido a una presión atmosférica después de incorporarse al polímero, generalmente a elevadas temperaturas y/o presiones (figura 1.7).

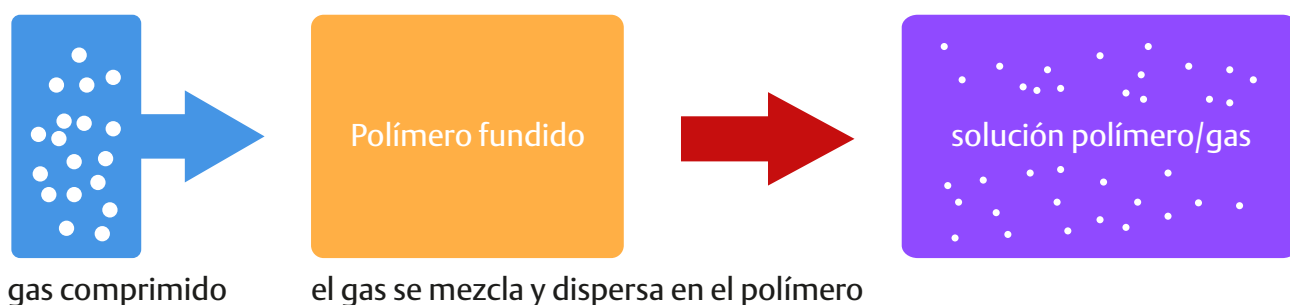


Figura 1.7. Esquema básico de la disolución de un agente espumante físico.

Los agentes espumantes físicos más comunes son el dióxido de carbono (CO_2) y el nitrógeno (N_2). Estos agentes espumantes son utilizados para la producción de espumas termoplásticas y termoestables con una amplia gama de densidades. No obstante, cabe aclarar que los hidrocarburos halogenados como los clorofluorocarbonos, también son agentes físicos utilizados en los procesos de extrusión de poliestireno y algunas espumas de base fenólica, no tienen aplicación en el proceso de inyección.

Para la selección del agente espumante, se deben tener algunas precauciones, sobre todo por las consideraciones medioambientales, entre las que destacan: el efecto que tiene sobre la capa de ozono, el efecto invernadero así como su toxicidad la contacto humano durante el proceso. Por esta razón se ha buscado utilizar gases inertes como agentes espumantes: CO_2 , N_2 , oxígeno (O_2). En la tabla 1.2 se presenta una comparativa de algunas de las propiedades de estos gases usados como agentes espumantes. En algunas patentes también se mencionan el argón (Ar) y el helio (He) aunque han sido escasamente utilizados a nivel comercial, lo mismo que el O_2 [Tan, 2001 & Kreiser *et al.*, 2001].

Tabla 1.2.

Comparativa de algunas propiedades de los principales gases utilizados como espumantes físicos (Adaptado de: Eaves, 2004)

| | CO ₂ | N ₂ | O ₂ |
|--------------------------|-----------------|----------------|----------------|
| Peso molecular (g/mol) | 44 | 28 | 32 |
| Punto de ebullición (°C) | -78.3 | -195.8 | -183.0 |
| Temperatura crítica (°C) | 31 | -146.9 | -118.3 |
| Presión crítica (MPa) | 7.4 | 3.4 | 5.0 |

Respecto a la efectividad del agente espumante, un punto clave es su solubilidad en el polímero base. Una buena solubilidad da como resultado la reducción de la presión mínima de fundido para mantener al agente en solución. Esto también permite reducir la temperatura del proceso, facilitando su enfriamiento para de esta forma optimizar el ciclo de espumación. Si por el contrario la solubilidad del agente es pobre, se requerirá de mayores temperaturas y presiones para su proceso, y con ello se corre el riesgo de degradar el polímero. Por lo general, la solubilidad de un agente espumante en un polímero termoplástico se ajusta al modelo o Ley de Henry, que establece que la masa de un gas disuelta en un volumen determinado de solvente en equilibrio es directamente proporcional a la presión de dicho gas [Eaves,2004].

Unas de las razones por las cuales se utilizan ampliamente el CO₂ y el N₂ es por sus relativamente bajas temperaturas y presiones críticas, en particular la del CO₂. Un gas se encuentra en estado supercrítico cuando se mantiene a una temperatura y una presión superiores a las críticas (ver figura 1.8). En ese estado, el gas se vuelve más denso, como un líquido, pero conserva su capacidad de fluir como un gas, con escasas viscosidad y tensión superficial. Esto aumenta significativamente su solubilidad en un polímero, acompañado de una disminución de la T_g en la mayoría de los polímeros.

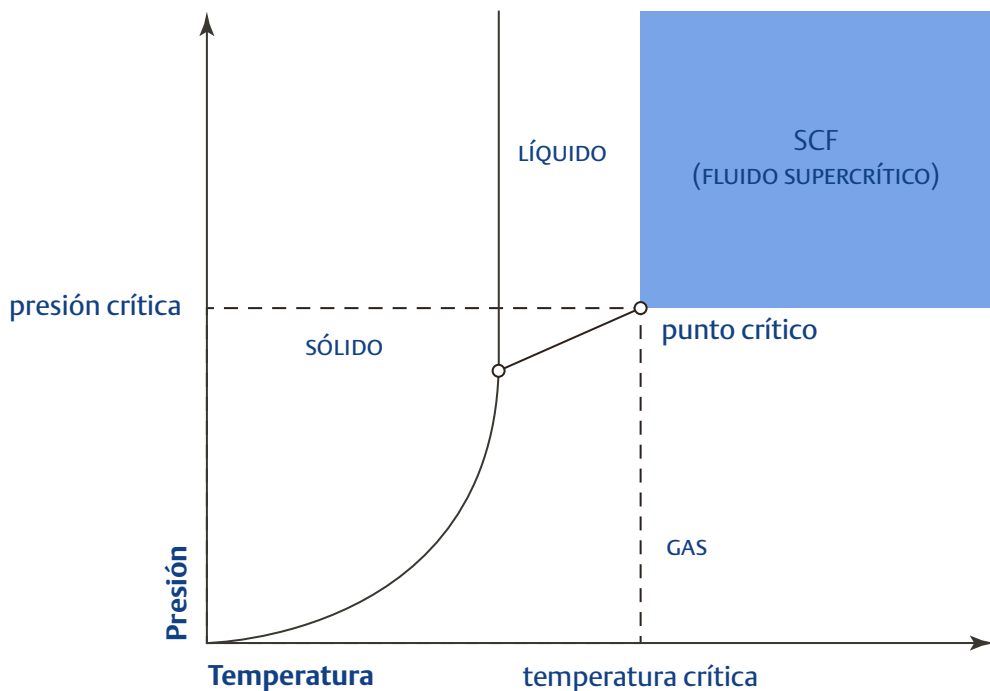


Figura 1.8. Diagrama de fases de fluido en estado supercrítico (Fuente: Okamoto, 2003).

El CO_2 presenta la ventaja de ser abundante, barato, se puede procesar en condiciones moderadas, se puede utilizar en diferentes estados, y sobre todo, presenta una excelente solubilidad en la mayoría de los polímeros. Por su parte el N_2 se utiliza para la fabricación de espumas estructurales por su capacidad para producir celdas finas, aunque su solubilidad en los polímeros más comunes es menor a la del CO_2 y por ello se requieren de mayores presiones de proceso. Por lo general el N_2 se utiliza para espumar polímeros con altas viscosidades o bien para inyectar piezas de llenado difícil.

Respecto a los agentes espumantes químicos (AEQ), estos son sustancias reactivas en estado sólido, de tipo orgánico o inorgánico, que se agregan al polímero en la etapa inicial del proceso. El agente que se descompone (en reacción exotérmica o endotérmica) en función de las presiones y temperaturas empleados, libera los gases que darán lugar a la estructura celular, por lo general CO_2 y N_2 . Las densidades típicas de las espumas producidas por este medio es de $400\text{-}800 \text{ kg/m}^3$.

La razón básica para su utilización en general estriba en la sencillez y bajo coste, además de que no es necesario introducir modificaciones en el proceso de conformado. Los agentes espumantes químicos son más apropiados para algunos procesos de fabricación, como el moldeo rotacional, dado que se pueden utilizar en condiciones de baja presión (atmosférica). Otros beneficios son su amplia ventana de proceso, su propensión para la autonucleación y su capacidad para generar celdas finas. Como desventajas se tiene la dificultad para el reciclado de productos no conformes, dado que pueden presentar residuos sólidos del agente sin reaccionar y la mayor probabilidad de anisotropía celular [Eaves, 2004].

Estos agentes se pueden mezclar con el polímero previo a su procesamiento, o bien se pueden agregar a la tolva. Prácticamente se ha incorporado a casi cualquier proceso de materiales termoplásticos para la producción de espumas: la extrusión, la inyección, el calandrado y el moldeo rotacional.

Para su selección se considera que la temperatura de descomposición sea similar a la temperatura del proceso en el que se va a utilizar. Por ejemplo, si su temperatura de descomposición es mayor a la del procesamiento del polímero, simplemente no habrá espumación. Por el contrario, si dicha temperatura es mucho menor, es posible que se formen grandes cavidades dentro del fundido por la fusión de celdas en su interior y por la baja viscosidad del polímero. La Figura 1.9 muestra esquemáticamente el proceso de descomposición del agente espumante en el polímero fundido.

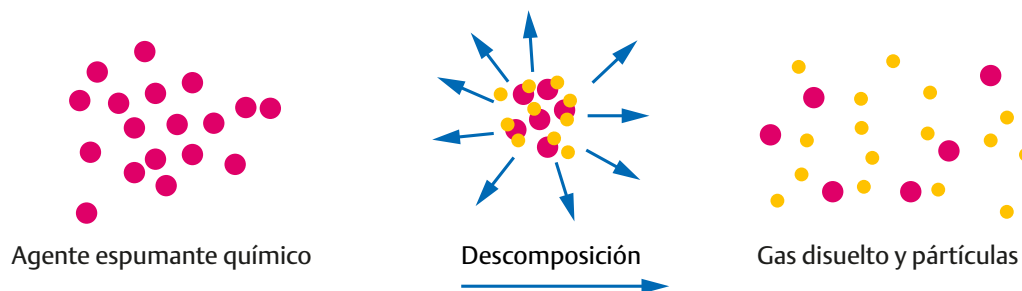


Figura 1.9. Esquema de la descomposición de un agente espumante químico en la matriz polimérica.

Existen dos tipos de agentes espumantes químicos: los exotérmicos y los endotérmicos. En el primer grupo, como su nombre lo indica, el agente espumante genera calor durante su descomposición, propiciando su rápida descomposición en un pequeño rango de temperatura. Por lo general estos agentes liberan N_2 durante el proceso. El grupo de agentes exotérmicos más común es la azodicarbonamida (ADC). Este material en estado puro se descompone en el rango de temperaturas de 205-215 °C, desprendiendo N_2 , como ya se mencionó, pero también cantidades considerablemente menores de CO , CO_2 y amoníaco (NH_3). Su temperatura de descomposición se puede ajustar por medio de agentes activadores.

Por otro lado, los agentes espumantes químicos endotérmicos absorben calor durante su descomposición, lo que deriva en un mayor rango de temperaturas de descomposición. Los agentes endotérmicos comerciales por lo general liberan CO_2 . Por tratarse de aditivos de tipo alimentario, sus componentes se consideran como seguros para el medio ambiente y su utilización industrial duplica a la de los agentes exotérmicos [Eaves, 2004]. Estos agentes son utilizados ampliamente en la industria para la fabricación de envases para alimentos. Los compuestos más comunes dentro de este grupo son los carbonatos como el bicarbonato de sodio o el carbonato de zinc. También junto con estos agentes se suelen utilizar derivados de ácidos policarboxílicos como el ácido cítrico o el citrato de sodio.

Para el presente trabajo se utilizaron el N_2 como agente espumante físico, mientras que como agentes espumantes químicos los de naturaleza endotérmica, ácido cítrico, que se describen en el capítulo relativo a materiales y proceso experimental.

1.1.4. El proceso de espumación en inyección

El proceso de espumación consta de cuatro fases: disolución del gas, nucleación, expansión y estabilización celular. La disolución se puede efectuar mediante dos vías, ya sea a través de la utilización de un agente espumante físico, o bien un agente químico. Dentro de los agentes espumantes físicos típicamente, el CO_2 se procesa con una presión crítica de 72 bares y una temperatura de 31 °C, mientras que el N_2 se procesa por encima de su punto crítico (34 bares y -147 °C). En la primera etapa el gas se disuelve en el seno del polímero, formando una solución monofásica. Cabe mencionar que el N_2 presenta algunas ventajas sobre el CO_2 dado que se producen espumas con mayor densidad celular y mayor tasa de expansión por unidad de volumen. Sin embargo se ha reportado [Okamoto, 2003 y Kuboki, *et al.* 2007] que el N_2 tiene menor solubilidad que el CO_2 , particularmente en el polipropileno (PP) y en el poliestireno (PS), por lo que se requiere de mayores presiones y tiempo de mezclado para estos materiales.

El fenómeno de la nucleación se produce cuando la presión del sistema cae por debajo del nivel de saturación, lo que genera una inestabilidad termodinámica que induce la nucleación de celdas [Xu, 2007]. La caída de presión en la etapa de nucleación,

cuando es homogénea, hace que la energía libre de Gibbs (ΔG) aumente de acuerdo con el siguiente modelo:

$$\Delta G = \frac{16 \pi \sigma^3}{3 \Delta P^2} \quad (1.8)$$

donde ΔP es la caída de presión y σ representa la tensión superficial de la interfase polímero/gas. Considerando lo anterior, Xu [2010] explica que la nucleación homogénea, que solamente se da dentro del proceso de inyección sin agregar cargas o refuerzos, se puede describir a través de la siguiente ecuación:

$$\dot{N} = f_0 C_0 \exp\left(\frac{-\Delta G}{k_B T}\right) \quad (1.9)$$

En esta ecuación \dot{N} representa el índice o tasa de nucleación, f_0 es el factor de frecuencia, C_0 es la cantidad de gas disuelto en la masa fundida y k_B es la constante de Boltzmann.

Cuando la nucleación de celdas involucra la utilización de cargas o agentes nucleantes, ésta se considera que es heterogénea. Las partículas funcionan como nucleante in situ, entonces la ecuación se modifica introduciendo el factor de heterogeneidad:

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (1.10)$$

El factor θ representa el ángulo de contacto o impregnación que forman las celdas en el sitio de nucleación.

$$\Delta G = \frac{16 \pi \sigma_b^3}{3 \Delta P^2} f(\theta) \quad (1.11)$$

De manera adicional, se puede lograr la nucleación mediante el cizallamiento de la mezcla polímero/gas [Finniss, 2008]. Este efecto se puede describir mediante el número de capilaridad:

$$Ca = \frac{r \eta \dot{\gamma}}{4 \sigma_b} \quad (1.12)$$

El número de capilaridad en este caso es una función del radio de celda r , la viscosidad del fundido η , la velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$ y la tensión superficial entre el fundido y la celda. La densidad celular aumenta en general con el incremento del número de capilaridad aunque si la velocidad de cizallamiento es muy alta, el polímero se podrá degradar y con ello, la espuma resultante tendrá propiedades mecánicas inferiores.

La expansión celular se controla por la velocidad de dispersión del gas y la viscosidad de la solución polímero-gas. Por lo general, la expansión se ve afectada por los siguientes factores: a) tiempo para propiciar la expansión y crecimiento de las celdas; b) estado de la supersaturación; c) la presión hidrostática aplicada al polímero; d) la temperatura del sistema; y e) las propiedades viscoelásticas de la solución polímero-gas de

una fase [Pilla, *et al.*, 2009]. Finniss [2008] describe esta etapa por medio de la siguiente ecuación diferencial en coordenadas esféricas:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g R^3) = 3\rho D R^2 \left[\frac{\partial C_o}{\partial r} \right]_{r=R} \quad (1.13)$$

El tamaño de la celda R es dependiente del tiempo, de las densidades del fundido ρ y del gas ρ_g , así como del coeficiente de difusión D y la cantidad de gas C_o . Esta ecuación se hace más compleja si se acopla con Ley de la difusión de Fick, [Okamoto, 2003 y Finniss 2008]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + V_r \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r^2 \frac{\partial C_o}{\partial r} \right) \quad (1.14)$$

Con esto, a la difusión que ya es dependiente del tiempo, la posición y la concentración, se agrega la velocidad de difusión radial V_r . Posteriormente esta expresión la relaciona con la energía libre de Gibbs, y en función de la teoría de nucleación establecida, la formación homogénea de celdas se describe por esta expresión:

$$\Delta G_{hom} = -V_b \Delta P + A_b \sigma \quad (1.15)$$

De acuerdo con Finniss [2008], esta expresión muestra que la energía libre de Gibbs depende del volumen de la celda V_b y el área de superficie A_b así como de la caída de presión y la tensión superficial. La celda esférica minimiza la superficie de la energía libre, y sustituyendo las correspondientes expresiones V_b y A_b se llega a:

$$\Delta G_{hom} = -\frac{4\pi}{3} \Delta P r^3 + 4\pi \sigma_b r \quad (1.16)$$

Finalmente, este autor recomienda que esta etapa de expansión sea breve en la medida que lo permita el ciclo de inyección.

La etapa de estabilización en las espumas poliméricas es favorecida por un rápido aumento en la viscosidad del material al iniciar el enfriamiento dentro del ciclo de inyección [Klempner y Sendijarevic, 2004]. En esta etapa es necesario controlar la temperatura dado que es posible que si el material es muy fluido, las celdas tiendan a fusionarse, generando espumas con celdas de tamaños heterogéneos.

Por otro lado, se ha desarrollado un modelo de nucleación mixta en donde se establece que la nucleación homogénea y heterogénea no son excluyentes [Xu, 2010]. En primera instancia se destaca que la energía de activación de la nucleación heterogénea tiene una menor barrera respecto a la de la nucleación homogénea. Sin embargo se sabe que también la nucleación homogénea puede ocurrir en regiones del material en los sitios donde se efectúa la nucleación heterogénea. De acuerdo con Xu [2010] la nucleación heterogénea puede afectar a la nucleación homogénea debido a que el gas

disponible en torno a la partícula sólida disminuye por la nucleación heterogénea. La tendencia del gas a difundirse al interior de la burbuja nucleada heterogéneamente es favorecida por las condiciones termodinámicas del sistema. Por ello la concentración del gas C_0 en torno a la partícula sólida se reduce significativamente, modelándose de la siguiente forma:

$$C'_0 = C_0 - N_{het} n_b t_b \quad (1.17)$$

donde C_0 es la concentración de moléculas del gas en solución dentro del modelo mixto, n_b es el número de moléculas del gas en un núcleo de una burbuja y t_b es el tiempo transcurrido desde la nucleación heterogénea. Por ello, la velocidad de nucleación homogénea en presencia de nucleación heterogénea se da sustituyendo la ecuación 1.17 en la ecuación 1.9, quedando de la siguiente manera:

$$N'_{hom} = f_0 C'_0 \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \quad (1.18)$$

Entonces, la velocidad de nucleación total del modelo mixto queda determinada por la siguiente ecuación combinada:

$$N = N'_{hom} + N_{het} \quad (1.19)$$

A este respecto, autores como Colton [1987] han sugerido agregar aditivos solubles en niveles ligeramente inferiores al nivel de solubilidad para saturar de gas al polímero a altas presiones para poder generar espumas microcelulares.

1.2. Espumación microcelular

Los materiales espumados convencionales, utilizados ampliamente desde hace varias décadas, tienen una densidad de celdas que oscila entre 10^4 - 10^6 celdas/cm³ con tamaños del orden de los milímetros. Producto de esta morfología celular, las densidades relativas de estas espumas convencionales suelen ser muy bajas, por lo general debajo de 0.3 g/cm³ en relación al material original, pero, sus propiedades mecánicas disminuyen hasta en un orden de magnitud respecto a los correspondientes polímeros sin espumar.

Con el objetivo de mejorar la respuesta mecánica de estos materiales ligeros, es necesario reducir el tamaño de celda sin variar el porcentaje total de espumación.

En el Instituto Tecnológico de Massachusetts se desarrolló el proceso de preparación de espumas termoplásticas microcelulares que permite obtener tamaños de celda inferiores a los 100 μ m y densidades de celda mayores, del orden de 10^6 – 10^9 celdas/cm³. Este proceso en la actualidad está siendo comercializado y explotado por la empresa *Trexel* bajo la marca MuCell®. A través de este método basado en el proceso

de inyección, el polímero se satura con un gas en estado supercrítico, a temperatura y presión elevadas, dado que de esta forma adquieren mayor solubilidad que en estado normal [Xu, 2007]. Estas mismas variables se utilizan en otros métodos como lo son el proceso por etapas o batch processing, o los procesos cíclicos y continuos de manufactura industrial como lo son la extrusión y la inyección, siendo éste último objeto del presente estudio. En cuanto a las morfologías celulares resultantes de éstos dos métodos industriales, Bledzki *et al.* [2004] reportaron que al mantener parámetros constantes en el proceso de extrusión, se producen espumas con celdas de mayor tamaño respecto a las espumas inyectadas.

Por otro lado, es importante mencionar que para algunos autores [Martini, *et al.*, 1981; Kumar, 2004] un material microcelular ideal tiene celdas de 10 μm de tamaño promedio y densidades de celda de 10^9 celdas/ cm^3 . El proceso de inyección microcelular es capaz de producir estructuras con tamaños de celda en el rango de 100-10 μm [Xu, 2010] siendo fuertemente dependiente del tipo de material. Por este motivo, y a pesar de que a través de otros medios no industriales se puedan lograr tamaños de celda de 2-10 μm , se adoptó el criterio de 100 μm de tamaño máximo para considerarlas como tales. En la tabla 1.3 se establece una comparativa elemental entre las espumas convencionales y las microcelulares.

Tabla 1.3.

Comparativa de algunas características de las espumas convencionales y microcelulares (Adaptado de: Xu, 2010)

| | Espuma convencional | Microcelular |
|--|---|--|
| Densidad celular promedio (celdas/ cm^3) | 10^2 - 10^6 | 10^6 - 10^9 |
| Tamaño de celda promedio (μm) | 250 o mayores | 3-100 |
| Estructura celular | Abierta o cerrada | cerrada o parcialmente abierta |
| Reducción de tiempo en ciclo de inyección | Ciclos largos de hasta 8 minutos en piezas de grandes espesores | Hasta un 50% respecto a la inyección de piezas sólidas de ≤ 4 mm de espesor |

El CO_2 y el N_2 en estado supercrítico se disuelven en el polímero creando una disolución de una sola fase. En función del tipo de polímero que se utilice, se deben ajustar las condiciones adecuadas de tiempo, presión y temperatura para disolver el fluido supercrítico en el polímero “fundido”. Durante la inyección se controla la nucleación de las celdas, mientras que su crecimiento está determinado por las etapas de llenado y enfriamiento principalmente debido a la caída de la presión. El material resultante de este proceso es una estructura tipo sándwich con dos pieles sólidas o poco espumadas y un núcleo microcelular con celdas de alrededor de 50 μm de diámetro (Figura 1.10). Las pieles aparecen inherentemente como resultado del contacto del polímero en estado fundido con las paredes frías del molde.

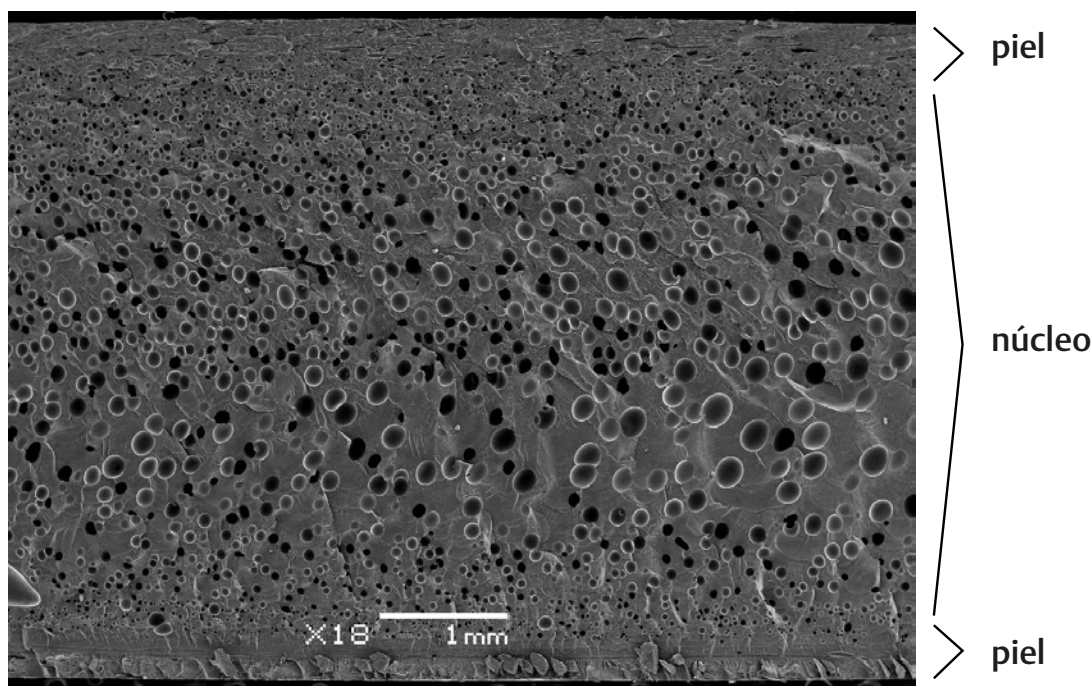


Figura 1.10. Micrografía de una estructura sandwich típica de una muestra de PETG espumado con N_2 .

1.2.1. Inyección de espumas microcelulares

Los equipos para la inyección de materiales microcelulares con tecnología MuCell® tienen algunas diferencias respecto a los equipos de inyección convencional. La primera diferencia fundamental es la unidad de suministro de fluido en estado supercrítico (SCF delivery system).

Esta unidad cuenta con un sistema de compresión y regulación para mantener el fluido en estado supercrítico antes de ser inyectado al polímero fundido dentro del cilindro de la inyectora. Por su parte, la máquina inyectora se modifica de la siguiente forma: el cilindro del husillo lleva instalada una válvula inyectora de fluido supercrítico y al husillo se le agrega una válvula antirretorno de gas, una punta “auto-shut” antirretorno y para efectuar la inyección del material monofásico polímero/gas, una boquilla de inyección dotada con un obturador especial. En cuanto al husillo, su diseño se modifica de tal forma que la relación longitud/diámetro es de 24:1, es decir, es un poco más largo que en una inyectora convencional y las zonas de alimentación, compactación y dosificación se modifican de igual forma para mejorar el mezclado entre polímero y gas. La figura 1.11 presenta un diagrama elemental del equipo Mucell® [Trexel].

En cuanto al ciclo de inyección, que consta de tres etapas (inyección, mantenimiento y enfriamiento), el proceso Mucell permite la reducción del tiempo de ciclo por efecto de la expansión celular al interior de la cavidad, suprimiendo o disminuyendo significativamente el tiempo de la etapa de mantenimiento y de enfriamiento (ver figura 1.12).

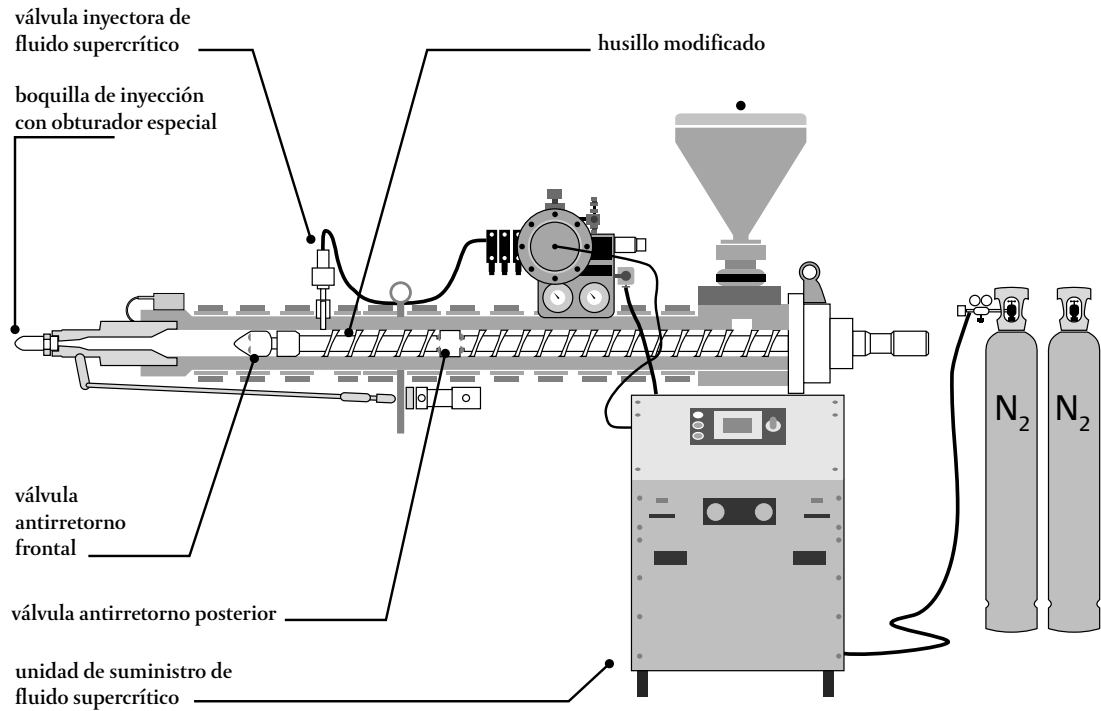


Figura 1.11. Esquema básico de una inyectora con equipo Mucell®.

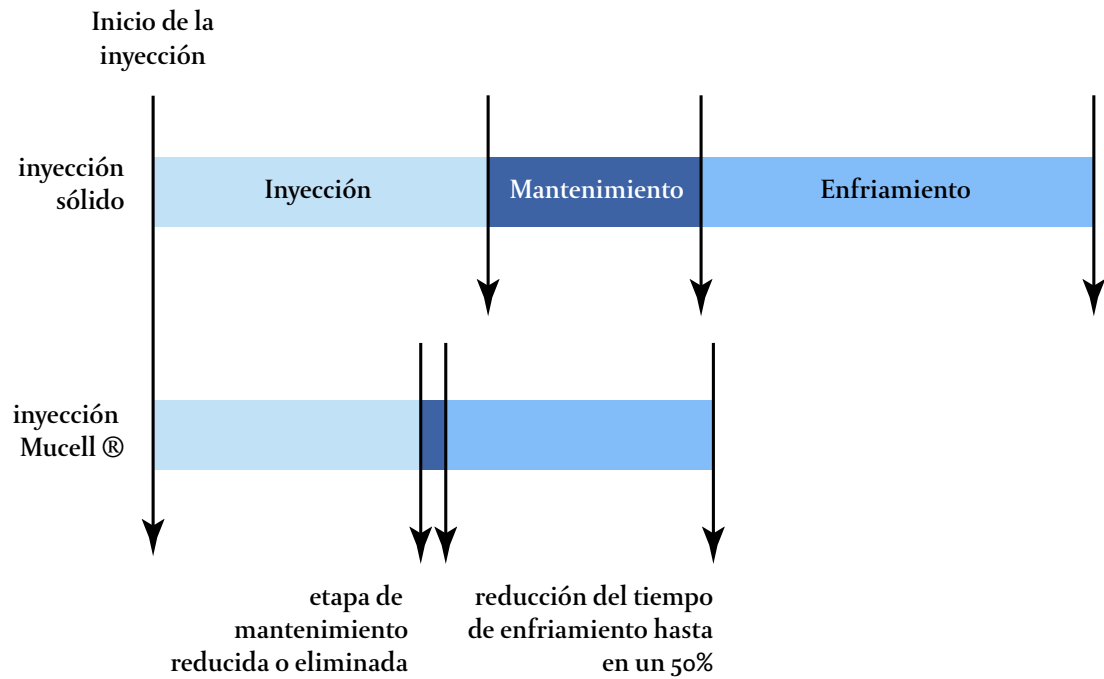


Figura 1.12. Esquema comparativo del tiempo de ciclo de inyección convencional y el proceso Mucell® (Fuente: Okamoto, 2003).

Además de las ventajas descritas anteriormente, el impacto económico de esta tecnología se resume en la figura 1.13, donde se destacan otros potenciales beneficios [Okamoto, 2003].

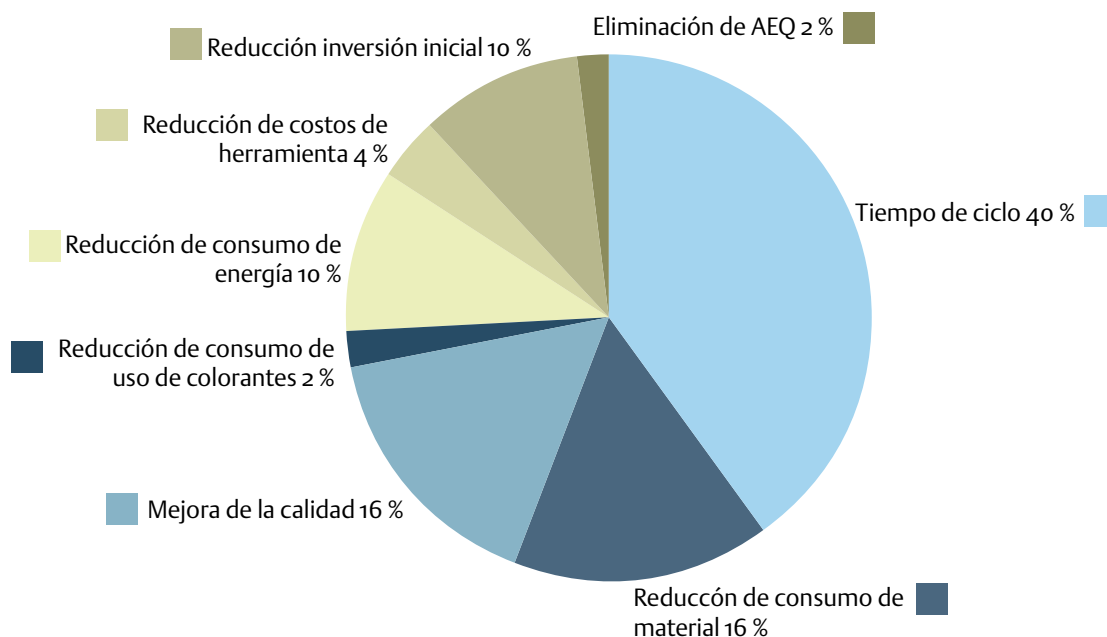


Figura 1.13. Potenciales beneficios económicos asociados al proceso Mucell® (Fuente: Okamoto, 2003).

Respecto al proceso de inyección, los parámetros de control más utilizados son: el volumen de dosificación del polímero, la temperatura de molde, el perfil de temperaturas de inyección, la velocidad de inyección, aunque en función del polímero y agente espumante utilizados los resultados presentan diferencias, sin embargo, no hay consenso sobre el manejo de dichos parámetros.

Rizvi y Bhatnagar [2009] estudiaron los efectos de la velocidad de inyección, la temperatura de fundido, la contrapresión y la succión en un proceso de espumación con agente físico y reportaron que la obtención de tamaño de celda pequeña o microcelular esta asociado a una alta velocidad de inyección; que a mayor tiempo de residencia de la mezcla polímero gas en el cilindro de la inyectora se producen celdas más pequeñas, pero hasta cierto límite. Cuando se aumenta la contrapresión, aumenta la solubilidad del gas en el polímero. Por su parte, la succión posterior a la plastificación favorece la nucleación aunque las celdas resultantes son de tamaños mayores.

En lo referente a los materiales espumados, los trabajos reportados con polímeros semicristalinos en su mayoría se han efectuado con polietileno (PE), polipropileno (PP) y copolímeros de ambos o sus derivados individualmente, las poliamidas (PA6), el poli (ácido láctico) (PLA). Por su parte el poliestireno de uso general (PS), el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), el poli (cloruro de vinilo) (PVC), el policarbonato (PC), el poliestireno de alto impacto (HIPS), son los más utilizados en los materiales amorfos. Se han reportado estudios en menor medida con materiales como el poliuretano termoplástico (TPU), y polieterimida (PEI). También se han efectuado estudios en biopolímeros como el poli (butilen tereftalato) (PBT), la policaprolactona (PCL) y el poli hidroxibutirato valerato (PHBV).

Asimismo, la literatura sobre el proceso de inyección de espumas microcelulares en gran medida se ha enfocado al estudio con agentes físicos, principalmente en el proceso MuCell®, mientras que se han reportado menos estudios con agentes químicos. Muy pocos trabajos han reportado estudios comparativos entre ambas vías, como lo es el de Müller y Ehrenstein [2005]. En este trabajo efectuado con un polipropileno modificado y un molde de cavidad expandible, encontraron que el efecto de dilatación del molde permitió una reducción en la densidad de las probetas similar a la inyección convencional, y en lo referente a las propiedades, no encontraron variabilidad significativa entre ambas técnicas de espumación. Sin embargo, no reportan parámetros óptimos de procesamiento.

Con base en los estudios realizados a la fecha, se puede concluir que en lo referente al proceso de espumación microcelular con agentes físicos en polímeros semicristalinos los parámetros más relevantes son:

- la dosificación del agente físico,
- el volumen de inyección y, en menor medida,
- la velocidad de inyección.

Por otro lado, en los polímeros amorfos se verifica que los parámetros de inyección de mayor influencia con agentes físicos son:

- la velocidad de inyección
- la temperatura del fundido
- la concentración de espumante físico.

Sin embargo, en lo relativo a los espumantes químicos, aun existen discrepancias sobre la importancia de la velocidad de inyección tanto en los polímeros amorfos como en los semicristalinos.

1.2.2 Comportamiento mecánico de las espumas microcelulares

De acuerdo con las teorías de espumas convencionales, el comportamiento mecánico del material está controlado por factores estructurales (densidad, tamaño de las celdas, proporción de celdas abiertas y cerradas, etc) y por las propiedades del material de partida (módulo de Young, tenacidad, etc). Por tratarse de un material termoplástico inyectado, la pieza tendrá una estructura heterogénea formada por dos pieles compactas y un núcleo espumado. Esta estructura piel-núcleo hace que las propiedades puedan variar de acuerdo con la relación piel-núcleo existen en cada punto a lo largo de la pieza. Las pieles dominan el comportamiento mecánico del conjunto. No obstante, el desempeño mecánico de la espuma para un tamaño de piel dado depende también de la morfología celular ya referida.

En la literatura sobre estos materiales, tanto en estado puro como reforzados, se reportan estudios a flexión y tracción así como de impacto Izod o Charpy y en menor me-

didada por caída de dardo. En la figura 1.14 se presenta una comparativa de las propiedades de las espumas microcelulares de PP y PC basados en una escala relativa adimensional propuesta por Okamoto a partir de los ratios de peso de las muestras microcelulares respecto a las sólidas [2003].

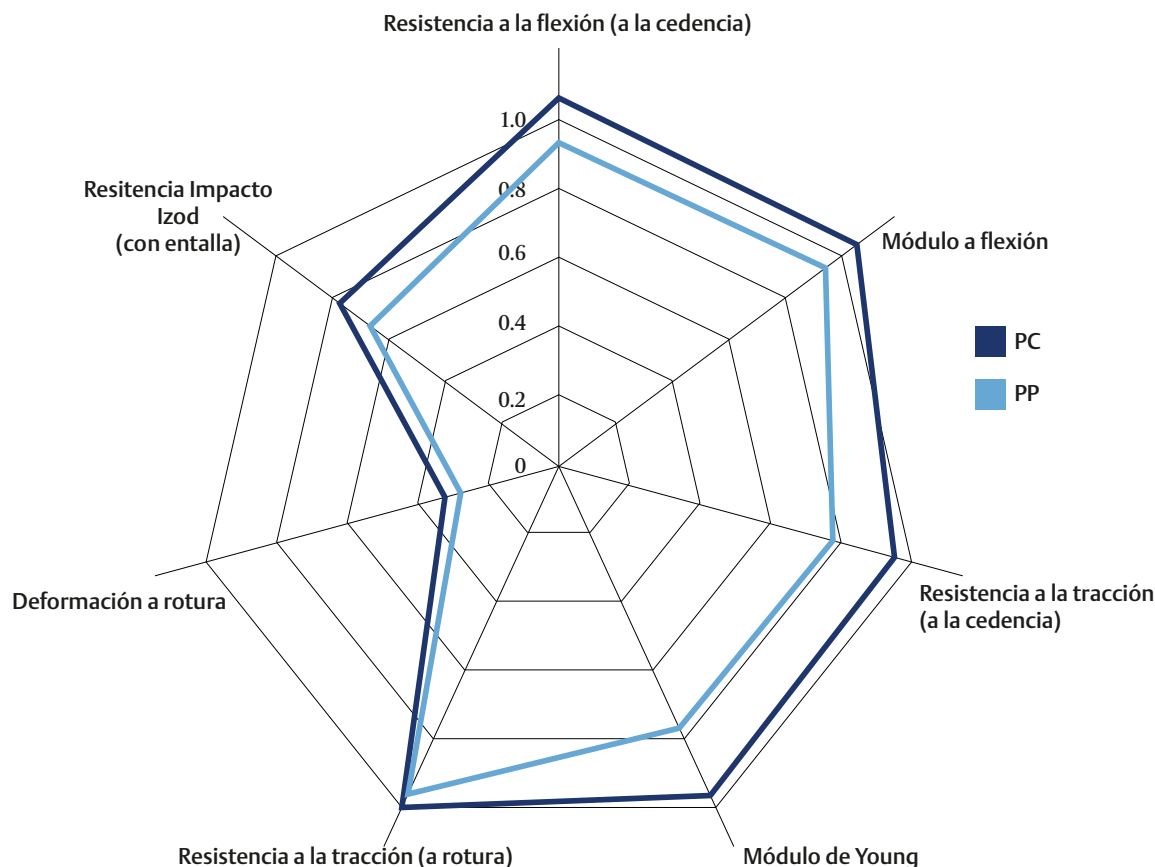


Figura 1.14. Ejemplo de una comparativa de propiedades (Adaptado de: Okamoto, 2003).

Por su parte, Hwang, *et al.* [2005] estudiaron las propiedades mecánicas a tracción y a impacto tipo Izod en muestras de policarbonato (PC) espumado con agentes físicos, y encontraron que la resistencia a tracción y tenacidad de este material se ven afectadas por el aumento de la temperatura del fundido. Observaron que al aumentar la presión de plastificación así como la temperatura del molde, y la velocidad de inyección aumenta la resistencia a la tracción pero disminuye la tenacidad. A pesar de estos primeros resultados, reportan que los efectos de la concentración del agente espumante así como la dosificación no son concluyentes.

En una aproximación similar, Lin, *et al.* [2005] evaluaron las propiedades mecánicas de piezas inyectadas en ABS. Por medio de ensayos de tracción e impacto estudiaron los efectos de los parámetros de inyección sobre las propiedades mecánicas, encontrando que a mayor contenido de agente espumante disminuyen la resistencia a la tracción y al impacto paralelamente a la reducción de la densidad. De igual forma comprobaron la disminución de estas propiedades con el aumento de la temperatura de fundido, aunque observaron que a mayores velocidades de inyección aumentaron la resistencia a la tracción y al impacto, además de observarse la disminución en la distorsión de la pieza.

Chen, *et al.* [2008] efectuaron un estudio de los parámetros del proceso de inyección sobre las propiedades mecánicas de piezas inyectadas en PC a través de ensayos de impacto Izod y de tracción. Concluyen que al aumentar la temperatura del fundido, se incrementa la resistencia a la tracción (en contradicción a lo reportado por Lin) y la tenacidad de piezas con 1.2 y 2.5 mm de espesor. A una mayor temperatura del molde, crece la resistencia a la tracción pero disminuye la tenacidad. La velocidad de inyección y la concentración de agente espumante afectan significativamente la resistencia a la tracción en piezas de 1.2 mm pero no en las de 2.5 mm mientras que su influencia en la tenacidad no es concluyente.

En otro estudio, Martínez, *et al.* [2008] evaluaron los efectos del proceso de espumación física en combinación con agentes clarificantes y nucleantes en las propiedades mecánicas de probetas de polipropileno (PP). Concluyeron que con menores temperaturas y velocidades de inyección se logran piezas con mayor resistencia a impacto, mientras que se obtienen piezas con mayor resistencia a la tracción con agentes clarificantes en condiciones de baja velocidad de inyección, baja temperatura y lenta dosificación de CO₂.

En otro experimento combinando espumación física con una tecnología de molde denominada *precision mold opening* (PMO), Bledzki, *et al.* [2009 y 2010] verificaron en pruebas de impacto Charpy, que las propiedades mecánicas de piezas de policarbonato (PC), el módulo de Young y la tenacidad principalmente, se ven influenciadas por la densidad del fundido y el porcentaje de agente espumante. La rigidez se ve afectada en mayor medida por la contrapresión de gas implementada en el interior del molde expansivo utilizado en este experimento. Si bien el estudio no es concluyente respecto a parámetros ideales de proceso, presenta una tendencia sobre la influencia de dichos parámetros en las propiedades finales de las piezas. Cabe mencionar que con la tecnología PMO se lograron celdas del orden de los 10µm, sin embargo este tipo de molde no es de aplicación industrial.

Recientemente, Srithep y Turng [2011] evaluaron las propiedades mecánicas y térmicas de mezclas de PET reciclado y nanoarcillas. Reportan que las muestras sólidas presentaron el comportamiento más dúctil, mientras que las muestras microcelulares mostraron mayores resistencia a la tracción y deformación a rotura. En cuanto a la morfología celular de estas muestras al 3%, encontraron que conforme se incrementó la concentración de nanoarcillas en las mezclas, disminuyó el tamaño de celda pero aumentó la densidad celular. En la tabla 1.4 se sintetizan los estudios y las observaciones descritas:

Tabla 1.4.

Estudios representativos efectuados sobre las propiedades mecánicas de las espumas poliméricas microcelulares.

| investigador | polímero | Agente espumante | Parámetros | Respuestas |
|---------------------------|----------|------------------|--|--|
| Jacobsen y Pierick (2000) | PS | CO ₂ | % AE, velocidad de inyección, temperatura de molde | Reducción de peso de la pieza final tamaño de celda. |

Tabla 1.4.

Estudios representativos efectuados sobre las propiedades mecánicas de las espumas poliméricas microcelulares (continuación).

| investigador | polímero | Agente espumante | Parámetros | Respuestas |
|------------------------------------|----------|--|---|---|
| Turng, <i>et al.</i> (2003) | PC | CO ₂ | Vol. Dosificación, temperatura del fundido, velocidad de inyección | Fortaleza de línea de soldadura |
| Kramschuster, <i>et al.</i> (2005) | PP | N ₂ | % AE, velocidad de inyección, tiempo de dosificación, volumen de inyección, temperatura de cilindro, temperatura de enfriador, tiempo de enfriamiento | Contracción y alabeo |
| Hwang, <i>et al.</i> (2005) | PC | N ₂ | Temperatura de fundido, presión de plastificación del fundido, % AE, y velocidad de inyección, temperatura de molde | Propiedades mecánicas: resistencia a la tracción, tenacidad |
| Lin, <i>et al.</i> (2005) | ABS | N ₂ | % AE, temperatura de fundido, y velocidad de inyección | Propiedades mecánicas: resistencia a la tracción, absorción de impacto. Contracción y alabeo. |
| Kramschuster, <i>et al.</i> (2007) | PLA | N ₂ + nanoarcillas | Temperatura de boquilla, volumen de inyección, velocidad de inyección, % AE | Estructura celular, propiedades dinámico-mecánicas: módulo de almacenamiento, módulo de pérdida |
| Yuan, <i>et al.</i> (2005) | PA6 | N ₂ + nanocargas | Temperatura de fundido, Volumen de inyección, % de AE, velocidad de inyección | Reducción de peso, resistencia a la tracción resistencia al impacto y estructura celular |
| Martínez, <i>et al.</i> (2008) | PP | CO ₂ + clarificantes & nucleantes | Temperatura del fundido, velocidad de inyección baja, lenta dosificación de AEF | Resistencia al impacto, resistencia a la tracción |
| Chen (2008) | PC | N ₂ | Temperatura de fundido, temperatura de molde, presión de plastificación, % AE, velocidad de inyección y volumen de inyección | Propiedades mecánicas: resistencia a la tracción, absorción de energía de impacto |
| Barzegari y Rodrigue (2009) | LDPE | Azodicarbonamida | % AE, temperatura de molde, temperatura de fundido, presión de inyección, contrapresión | Estructura celular |

Tabla 1.4.

Estudios representativos efectuados sobre las propiedades mecánicas de las espumas poliméricas microcelulares (continuación).

| investigador | polímero | Agente espumante | Parámetros | Respuestas |
|------------------------------|-----------|---------------------------------------|--|---|
| Rizvi y Bhatnagar (2009) | PS | N ₂ | Velocidad de inyección, contrapresión, temperatura de fundido, tiempo de residencia en el cilindro, succión | Estructura celular |
| Javadi, <i>et al.</i> (2010) | PHBV/PBAT | N ₂ + nanoarcillas | Temperatura de molde, temperatura de boquilla, presión hidrostática, tiempo de residencia en el cilindro, volumen de inyección | Estructura celular, propiedades mecánicas y propiedades térmicas: cristalinidad |
| Xin, <i>et al.</i> (2010) | PP | Azodicarbonamida + refuerzo de caucho | % AE, volumen de inyección, velocidad de inyección, temperatura de fundido | Morfología celular, resistencia a la tracción |

1.2.3 Comportamiento térmico

En la literatura, la caracterización térmica de los polímeros microcelulares se ha efectuado a través de los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis dinamo-térmico-mecánico (DMTA). Los ensayos DSC se utilizan para evaluar, en el caso de los polímeros semicristalinos, los efectos de la cristalinidad en la morfología celular así como los posibles cambios en las temperaturas de fusión y transición vítrea.

Respecto a estas dos últimas características, como se mencionó en el apartado 1.1.1 de la presente memoria, se ha observado que como resultado de la saturación de gas en el polímero, algunas espumas presentan cambios en las temperaturas de transición vítrea. En un proceso discontinuo de espumación microcelular, Hwang *et al.* [2002] reportan que la absorción de CO₂ en espumas fabricadas con polímeros amorfos (ABS y PS) afecta de manera significativa la temperatura de transición vítrea, con una caída de 30°C. Este fenómeno lo atribuyen a que la presencia del gas debilita la atracción de las moléculas de los polímeros, modificando los enredos de las cadenas, y de esta forma activando sus movimientos. Estas observaciones a su vez confirman lo reportado con anterioridad por Yoon y Cha [2001] respecto a la absorción de CO₂ en muestras de PETG. Cabe mencionar que este fenómeno se ha observado con CO₂ como agente espumante, pero no con N₂.

Por su parte, los ensayos DMTA, se han utilizado para comparar las propiedades mecánicas de la espuma respecto a su contraparte sólida en función de los cambios de temperatura.

1.3. Materiales microcelulares reforzados: Estado del Arte

Con el objeto de mejorar las propiedades mecánicas de las espumas microcelulares inyectadas, se ha ampliado la investigación en el campo de los materiales compuestos. Las espumas poliméricas microcelulares reforzadas han sido adoptadas de forma intensiva por la industria automotriz, para la producción de componentes de menor densidad con grandes ventajas en la relación estructura-propiedades.

Uno de los primeros trabajos en torno a estos materiales reforzados fue efectuado por Nam, *et al.*, [2002] para la empresa Toyota y en él se aprovecha la técnica de aplicación de un fluido supercrítico para la generación de espumas microcelulares. En esta investigación, se agregaron nanoarcillas durante el proceso de espumación para la obtención de un material celular reforzado, aunque cabe mencionar que en esta aproximación al tema solo se analizó el efecto de las arcillas en la morfología de la espuma y el tamaño de la celda y su correlación en las propiedades reológicas, y no con las propiedades físicas y mecánicas. También es necesario aclarar que dicha investigación no se enfocó exclusivamente al proceso de moldeo por inyección, objeto de este trabajo. Nam *et al.*, observaron en compuestos PP/nanoarcillas que la presencia de nanoarcillas induce una morfología de celda de mayor regularidad y menor tamaño, de 30-120 μm , y densidades de 10^7 - 10^8 celdas/mL con paredes celulares de 5-15 μm .

Otras industrias utilizan compuestos microcelulares a partir de polímeros a los que se incorporan materiales tanto orgánicos o inorgánicos a la mezcla para la fabricación de dispositivos mecánicos, electrónicos, ópticos y médicos [Nalawade *et al.*, 2006]. En estos casos a menudo se hace necesario usar agentes compatibilizantes que permitan una mejor interacción entre la matriz y el refuerzo. Algunos de los autores de la presente revisión hacen particular énfasis en este último punto.

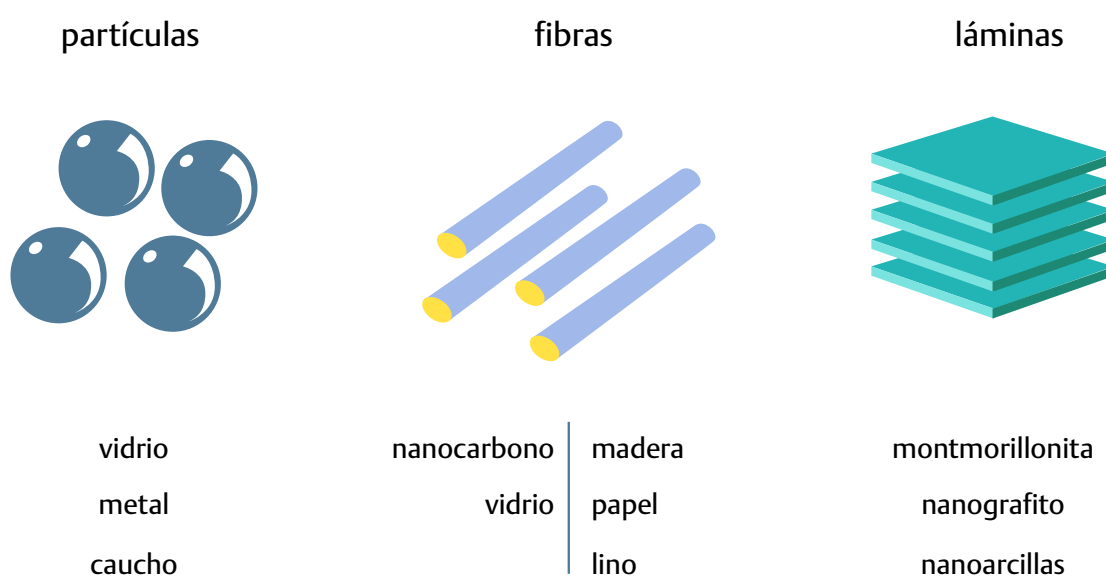


Figura 1.15. Esquema de refuerzos utilizados en espumas termoplásticas moldeadas por inyección.

A la fecha existe suficiente literatura en torno a los materiales compuestos microcelulares, y pueden observarse tres grandes grupos (ver figura 1.15):

- 1) compuestos reforzados con partículas de origen mineral o sintético;
- 2) compuestos reforzados con fibras naturales;
- 3) compuesto reforzados con laminillas.

Respecto al primer grupo de compuestos reforzados con láminas, este representa el campo de mayor experimentación, sobre todo por la utilización de nanoarcillas en diversas matrices poliméricas, aunque también se han llegado a utilizar partículas de residuos como caucho de neumático [Xin, *et al.*, 2010] o fibras recuperadas de bolsas de papel [Kramschuster, *et al.*, 2007].

Los estudios sobre polímeros compuestos microcelulares basados en poliolefinas como el polietileno (PE) y el polipropileno (PP) demuestran que además del refuerzo con arcillas, se requiere de trabajar varios aspectos relativos a la naturaleza de estos polímeros. Si bien la mezcla con las arcillas mejora propiedades mecánicas como el módulo de Young, la resistencia a la tracción, e incluso el retardo a la flama, también se debe considerar que ambos polímeros no son polares mientras las arcillas son materiales polares, razón por lo cual se requiere de un agente compatibilizante como el anhídrido maleico.

A este respecto, Nam [2002], trabajando con un compuesto de polipropileno reforzado con nanoarcillas, concluyó que la estructura lineal del polipropileno empleado no mostraba la suficiente tensión al endurecimiento requerida para soportar la fuerza de la espumación durante la etapa de expansión de las burbujas o celdas. Esto quiere decir que el material virgen no tenía la suficiente viscosidad para espumarse de forma correcta. En ese caso, el ajuste de viscosidad se produjo a través del uso de un polipropileno modificado con anhídrido maléico al 0.2% en peso. El producto reforzado con nanoarcilla mostró homogeneidad tanto en el tamaño de las celdas como en su distribución. En otros trabajos realizados con polibutileno-co-tereftalato/nanoarcillas, efectuado por Javadi [2010] y con polietileno/nanoarcillas, elaborado por Hwang [2009], señala una posible correlación entre elevadas cantidades de nanoarcillas y la alta resistencia a la tracción, disminución en el tamaño de las celdas y mayor densidad celular. Posteriormente Hwang [2010] confirma los mismos efectos con materiales compuestos de polibutileno-tereftalato/arcillas orgánicamente modificadas. Aunque en este caso las estructuras microcelulares más finas se consiguieron usando una velocidad de husillo más lenta (100 rpm) y menor carga de arcilla (1% en peso). En síntesis, los resultados de la experimentación con espumas poliolefínicas microcelulares reforzadas con nanoarcillas demuestran en lo general mayor resistencia a la tracción y mayor estabilidad térmica.

Los trabajos en torno a combinaciones de polímeros con fibras naturales o sintéticas han aumentado en los últimos tiempos. Por lo general, las fibras naturales como refuerzo de un material polimérico representan el problema de la adhesión con la matriz. Para ello se tratan las fibras con un agente compatibilizante. Algunos autores coinciden en que los primeros trabajos en torno a materiales compuestos microcelulares reforza-

dos con fibras naturales fueron efectuados en PVC, aunque a través de procesos discontinuos [Matuana, 1996, 1997, 1998, y 2001], siendo esto poco viable para implementarse en la industria, debido a su largo ciclo de producción.

Bledzki y Faruk [2004, 2005, 2006] desarrollaron una serie de experimentos para lograr materiales compuestos microcelulares reforzados con fibra de madera y lino. Entre sus primeros hallazgos se encuentra que se puede lograr la reducción de la densidad entre un 20% utilizando lino y del 25% empleando madera. Usando anhídrido maléico como agente compatibilizante se logró mejorar las propiedades físico-mecánicas específicas del material hasta en un 50% en el material microcelular. Combinando diferentes agentes espumantes, compatibilizantes y refuerzos de fibra de madera destaca la reducción hasta de un 30% del consumo de material, la obtención de materiales con densidades de 0.74 g/cm^3 así como piezas con rugosidad reducida.

En experimentos complementarios sobre estos mismos materiales, los autores reportan que la cantidad de agente espumante químico es una de las variables de mayor influencia en las propiedades físicas. Una mayor cantidad de espumante químico implica menor tenacidad específica. No obstante al agregar un 5% de MAH-PP, la tenacidad específica aumentó notablemente encontrándose los mejores resultados en las muestras con un 30% de fibra de madera. De igual forma se evidencia que los compuestos que contienen fibras más finas de madera poseen estructuras microcelulares más finas y homogéneas, debido a que un menor tamaño de partículas, facilita la expansión del gas en forma de pequeñas burbujas homogéneamente repartidas.

Paralelamente, Rachtanapun [2004] desarrolló experimentos con mezclas de polilolefinas inyectadas microcelulares y reforzadas con fibra de madera. Utilizó una mezcla de polietileno de alta densidad con polipropileno y porcentajes de fibra de madera de 0, 5, 10, 15 y 30% aunque con resultados poco alentadores. Entre sus conclusiones destaca que no se produjo estructura microcelular uniforme al agregar la fibra de madera. A pesar de ello, la mezcla de ambos polímeros sin fibra permitió lograr una espuma uniforme, incluso considerando su poca capacidad para mezclarse. Una de las razones que justifican la ausencia de estructura microcelular uniforme se atribuye a la baja absorción del CO_2 necesario para generar la espuma por la fibra de madera. En el trabajo referido se establece una correlación entre la disminución de la solubilidad del gas y el aumento del contenido de fibra de madera. Adicionalmente otro de los factores, que aunque no fue contemplado por los autores, aparece como responsable de las bajas prestaciones alcanzadas es el hecho de usar fibras no tratadas y por tanto con baja adhesión con la matriz polimérica.

Abordando la experimentación a través del reciclado de desechos, Kramschuster [2007] evaluó un material con matriz de PLA reforzada con fibras de papel recuperadas de bolsas de supermercado usando silano como agente acoplante entre la matriz polimérica y las fibras de papel. A diferencia de otros experimentos, se utilizaron antioxidantes para impedir que el material se degradara durante el procesado. Los resultados

demuestran nuevamente el aumento de la cristalinidad del material resultante que llega a alcanzar una tasa del 50% con la mayor cantidad de fibras usada en el experimento (30%). De igual forma a como se ha observado en otros experimentos, a mayor cantidad de fibras, menor tamaño de las celdas y mayor densidad por unidad de volumen. También se redujo la deformación a la ruptura y la tenacidad en las muestras microcelulares. Finalmente, este estudio concluye que la ductilidad de este compuesto es un aspecto a mejorar, dejando abierta la posibilidad de usar PLA con fibras de celulosa de mayor longitud a las utilizadas, para de esta forma incrementar las propiedades mecánicas.

Xin [2010], estudió espumas microcelulares de matriz de polipropileno (PP) con partículas de caucho de neumático molido utilizando un agente espumante químico, azodicarbonamida, y SEBS-g-MA como agente compatibilizante. En este experimento se investigaron los parámetros críticos de proceso que afectan la morfología de las celdas y sus propiedades físicas. Los autores resaltan la importancia de la proporción de agente químico espumante sobre la morfología de las celdas, su densidad y la resistencia a la tracción. Una vez resueltas algunas dificultades respecto a la distribución de las partículas de caucho, dada la viscosidad de la mezcla, se estableció que los parámetros de mayor influencia son: porcentaje del peso del agente químico espumante, volumen de inyección, velocidad de la inyección y la temperatura de fusión del material. Se observó que con el aumento del espesor de la capa externa sólida formada durante la inyección, aumenta las propiedades a la tensión. Esto resulta lógico por cuanto la contribución de la capa sólida a las propiedades mecánicas de la pieza es mayor que la contribución de la capa espumada.

Selvakumar y Bhatnagar [2009] trabajaron con mezclas de polipropileno reforzado con fibras de carbono. Este trabajo es uno de los pocos que aborda esta combinación de materiales. Sin embargo, esta no es la única diferencia respecto a otros experimentos, sino que también involucran como variable esencial del estudio la utilización de una boquilla o tolva/mezcladora de inyección modificada para cargarse con fibra de vidrio o de carbono y evaluar los efectos que la velocidad de inyección y la carga tiene en la conformación del material compuesto microcelular. Con esta modificación, la inyección del gas no se efectúa directamente en el cilindro plastificador, sino fuera de este, bajo el argumento de que esto facilita el control de la nucleación de forma externa, a través de un sistema de bomba tipo jeringa controlada y programada para ejercer una presión constante de 35 MPa.

En este experimento se utilizó N_2 como agente espumante, y aclaran que por tratarse de polipropileno reforzado con fibra de carbono, este material requiere de un 0.5% de este agente, cuando por lo general su solubilidad en este material llega a ser del 1 al 4%. En cuanto a la mezcla, se constituyó con fibras de carbono al 30% en peso. Dichas fibras en promedio tenían una dimensión de 90 μm de longitud por 10 μm de diámetro. Los resultados muestran que la velocidad de inyección afecta la morfología celular, es decir, a mayor velocidad, menor tamaño de celdas y mayor densidad y uniformidad de

estas. A menor velocidad, las celdas presentan tamaños mayores y distribuciones menos homogéneas. Estos resultados coinciden con lo reportado en otros estudios [Xu, 2001; Kawashima, 2003; Yuan, 2005; Leicher, 2006 y Bravo, 2005]. Respecto a las propiedades físicas, Selvakumar y Bhatnagar señalan que si bien el espumado disminuye sus propiedades como la tenacidad y la resistencia a tracción respecto al material sólido, éstas aumentan de manera significativa cuando se incrementa la velocidad de inyección, aunque no se llegan a alcanzar las cifras de las muestras sólidas.

Algunos materiales microcelulares reforzados también se pueden fabricar a partir de polímeros hiperramificados. La estructura tridimensional de este tipo de polímeros permite modificar las propiedades del material, tales como la temperatura de transición vítrea o la viscosidad, ampliando sus posibilidades de aplicación [Bosch, *et al.*, 2006]. Con el objeto de investigar los efectos en las propiedades mecánicas del ácido poliláctico, Pilla *et al.* [2010], elaboraron un material con una matriz de ácido poliláctico (PLA) combinado con poliéster hiperramificado (HBP), utilizando nanoarcillas como refuerzo.

El PLA tienen una tenacidad específica y un umbral de procesamiento menores respecto a otros polímeros, razón por la cual no ha sido adoptado en componentes estructurales o envases de altas prestaciones. Al mezclarse con el poliéster hiperramificado, utilizando poli anhídrido maléico (PA) como agente entrecruzante, el nuevo compuesto adquiere otras propiedades, tanto en piezas sólidas como microcelulares. En este experimento se desarrollaron mezclas de PLA-HBP (12%)-nanoarcilla (2%), PLA-HBP (6%)-nanoarcilla (2%), PLA-HBP, PLA-nanoarcilla. Los polímeros hiperramificados son una categoría de dendrímeros caracterizados por estructuras ramificadas que les permite funciones periféricas.

Se han utilizado como compatibilizantes para aumentar la tenacidad de otros plásticos, y como nanotransportadores en aplicaciones biomédicas. Tienen menor viscosidad, alta reactividad y mejor solubilidad cuando se comparan con sus contrapartes lineales, además de que los estudios previos han demostrado su alta compatibilidad con otros polímeros [Yates y Hayes, 2004]. Los resultados de este experimento muestran aumento en la cristalinidad de los compuestos sólidos y microcelulares, sin diferencias significativas entre ambos. Asimismo, las muestras microcelulares permitieron una disminución del peso de las piezas en un rango del 10-16%.

También se observó la disminución en el módulo de almacenamiento de ambos materiales respecto a las piezas de PLA puro. En cuanto a propiedades físicas, las muestras de mezcla PLA con HBP al 12% tratado con anhídrido maléico, reforzados con 2% de nanoarcilla, fueron las que mayor tenacidad específica mostraron. Estos resultados concuerdan con estudios previos, como el de Yang (2008), en donde se constata que al agregar dos nanocargas de manera simultánea se consiguen propiedades significativamente aumentadas. Por otro lado, la formulación de materiales sin nanoarcilla mostraron valores similares de tenacidad específica y tensión a la ruptura que las piezas de PLA puro. También se observó que formulaciones adicionadas solamente con HBPS-PA o HBP-nanoarcilla tuvieron una leve reducción de módulo específico acompañadas de una

considerable reducción en la tenacidad específica. Finalmente, las muestras microcelulares de estas últimas formulaciones mostraron menor tenacidad específica, tensión a la rotura, y fuerza específica que sus contrapartes sólidas. En la tabla 1.5 se resumen los estudios mencionados.

Tabla 1.5.

Estudios efectuados sobre las espumas poliméricas microcelulares reforzadas.

| autor | Matriz | | Refuerzo | |
|-----------------------------|--------------------|-------------|----------------------|--------------------------|
| | Polímero sintético | Biopolímero | Sintético | Fibra natural |
| Rachtanapun | PE+PP | | | fibra de madera |
| Selvakumar & Bhatnagar | PP | | fibra de carbono | |
| Bledzki & Faruk | PP | | | fibra de madera |
| Javadi, <i>et al.</i> | PBAT | PHBV | nanoarcillas | fibra de madera |
| Javadi, <i>et al.</i> | | PHBV | nanoarcillas | fibra de coco |
| Xin, <i>et al.</i> | PP | | partículas de caucho | |
| Kramschuster, <i>et al.</i> | | PLA | nanoarcillas | |
| Kramschuster, <i>et al.</i> | | PLA | | fibra de papel reciclado |
| Pilla, <i>et al.</i> | | PLA | | fibra de lino |
| Pilla, <i>et al.</i> | HBPS | PLA | nanoarcillas | |

A partir de los estudios presentados, se pueden derivar las siguientes conclusiones:

- Las variables de proceso de mayor influencia en el procesos de espumación microcelular son: el estado de supersaturación del gas en el polímero, la presión hidrostática aplicada, la temperatura del sistema, las propiedades viscoelásticas del polímero y para algunos autores también lo es la velocidad de inyección.
- La inclusión de fibras y/o partículas conducen a espumados más finos especialmente si su tamaño es pequeño.
- Es necesario usar agentes de acoplamiento para la mejora de las propiedades mecánicas, especialmente en el caso de sistemas polímero/refuerzo de diferente polaridad o a priori no compatibles.
- El uso de refuerzos en forma de partículas o fibras permite compensar la pérdida de propiedades mecánicas debido al espumado.

$$\frac{c_0 - c}{c_0 - c_w} = \begin{cases} (1 - \xi)^2 & \dots \dots R \leq r \leq S \\ 0 & \dots \dots \dots r \geq S \end{cases}$$

$$c(r, t = 0) = c_0$$

$$c = k_h P_g$$

2

Marco Teórico

$$3\rho \int_R^S \left(\frac{c_0 - c}{c_0 - c_w} \right) r^2 dr = \frac{\rho_g R^3 - \rho_{g0} R_0^3}{c_0 - c_w}$$

$$\eta(\dot{\gamma}, T, p, \phi) = \eta_0(T, p) f(\phi) \quad [1]$$

$$\frac{d}{dt} (\rho_g R^3) = 3R^2 \rho D \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R}$$

$$\frac{d}{dt} \int_R^S (c_0 - c) r^2 dr = DR^2 \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R}$$

$$f = (1 - \phi)^\alpha$$

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla T \right) = \beta T \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla T \right) + p \nabla \cdot \vec{v} + (\underline{\alpha} : \{\nabla \vec{v}\}) + \nabla \cdot (k \nabla T)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{P_g R^3}{R_g T} \right) = \frac{6\rho^2 D k_h R_g T (p_{g0} - p_g)^2}{p_g R^3 - p_{g0} R_0^3}$$

$$\ln k_h = -2.1 + 0.0074 T_{cr}$$

$$\frac{E_{SF}}{E_S} = [1 - (1 - \phi_t^2)]$$

$$\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=S} = 0$$

$$S = \int_{-h/2}^{h/2} \frac{z^2}{\eta} dz$$

En el presente capítulo se hace una revisión de los aspectos teóricos que conciernen a la predicción del módulo elástico de las espumas microcelulares tipo sándwich, y por otro lado a los elementos que afectan la solubilidad del nitrógeno en una matriz polimérica.

2.1. Predicción del módulo elástico

Es conocido que las propiedades mecánicas de las espumas, cuando son uniformes, dependen principalmente de su densidad [Gibson y Ashby, 1999]. Sin embargo, por estar constituidas como una estructura sándwich, las propiedades mecánicas de las espumas inyectadas microcelulares dependen tanto de la disminución de la densidad del polímero de partida como del espesor de la piel formada durante el proceso. Por lo general, estas espumas de tipo estructural suelen tener una disposición simétrica de las pieles en torno al núcleo, sin embargo, también es posible obtenerlas con una disposición asimétrica, es decir, con pieles de espesores diferentes [Tovar Cisneros, 2008; Chen & Rodrigue, 2009].

Se han efectuado diversos trabajos en torno a la predicción de las propiedades mecánicas de las espumas microcelulares con estructuras piel/núcleo y en lo particular una de las propiedades más frecuentemente medida es el módulo elástico.

Los primeros modelos para la predicción de las propiedades de las espumas se basaron principalmente en los estudios sobre materiales compuestos, partiendo del supuesto que las celdas en la matriz polimérica tendrían un comportamiento inverso al de un refuerzo sólido, como lo son los estudios de Halpin-Tsai [1969], Christensen [1990], Nielsen y Landel [1994] por citar algunos. Sin embargo, Semerdjiev [1982] propuso que la teoría clásica de la elasticidad no podía ser aplicada a las espumas estructurales debido a las variaciones de densidad en la sección transversal.

A partir de la década de 1970 comenzaron a desarrollarse algunos modelos para el estudio del módulo elástico a flexión en estructuras celulares tipo sándwich. Unos de los primeros trabajos fue presentado por Pramuk [1976], estableciendo un modelo simple de la regla de las mezclas en el que relacionaba linealmente los ratios de las densidades del material espumado y no espumado. Paralelamente, Hobbs [1976] propuso un modelo de vigas con secciones transversales diferentes pero a la vez con densidades equivalentes, lo que posteriormente lo llevó al desarrollo del modelo basado en la viga tipo "I" (ver figura 2.1). En trabajos posteriores se desarrollaron otros modelos para la predicción de las respuestas mecánicas de las espumas considerando, por un lado el efecto de la reducción del peso en la resistencia a flexión [Okamoto, 2003], y por otro la reducción de la densidad en el módulo elástico [Zhang, 2003; Rodrigue, 2008].

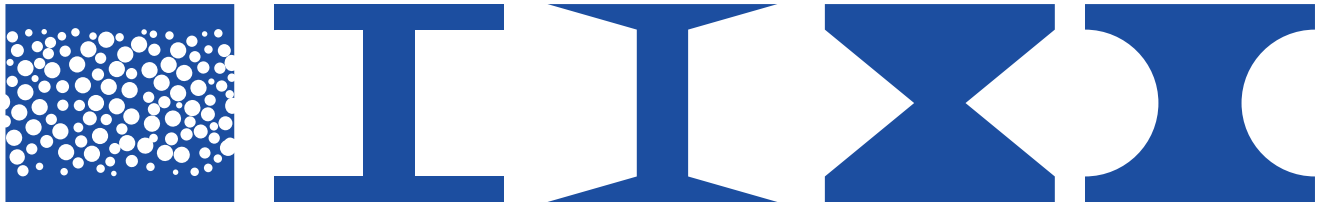


Figura 2.1. Secciones transversales del modelo de vigas con densidades equivalentes propuesto por Hobbs [1976].

En el caso de Rodrigue [2008], el modelo considera las variaciones de la densidad como función relativa de la posición dentro del molde. Barzegari [2011] propuso un modelo similar, basado en perfiles complejos de densidad para la predicción del módulo a flexión en espumas estructurales, partiendo de la idea de que en la geometría de una espuma estructural, los cambios de densidad no son abruptos como en una viga, sino que hay transiciones que afectan la uniformidad de la estructura. También se han desarrollado otros modelos que consideran asimetrías en las pieles [Barzegari & Rodrigue, 2009] pero para el presente trabajo se abordarán los modelos simétricos dada la naturaleza de las estructuras celulares resultantes estudiadas.

2.1.1. Modelo de Hobbs

En este modelo, las espumas con estructuras piel/núcleo, se equiparan a un conjunto de vigas que con densidades equivalentes y secciones transversales diferentes pueden tener la misma rigidez en un ensayo de flexión. Aplicando la ley de las mezclas, Hobbs concluyó que la viga con sección transversal rectangular y el módulo promedio de la espuma en combinación con la relación lineal densidad/módulo daban resultados precisos en comparación con otros modelos [Hornsby, 1982 y Finnis, 2008]. La teoría parte de la deflexión de una viga, que está dada por la expresión:

$$\delta_f = \frac{WL^3}{48EI} \tag{2.1}$$

en la que δ_f es la deflexión, W la carga aplicada, L es el ancho de la sección transversal, E es el módulo de Young o módulo elástico e I es el momento de inercia. En esta aproximación se sustituye la espuma por otro material de forma que el producto $EI = cte.$, es decir, se impone que la deflexión sea idéntica, compensando el cambio de módulo a través de un cambio de sección. La equivalencia del módulo en flexión se cuantifica a través de la expresión:

$$\frac{E_{nuc}}{E_s} = \left(\frac{\rho_{nuc}}{\rho_s}\right)^2 \tag{2.2}$$

En esta expresión E_{nuc} es el módulo del núcleo, E_s representa el módulo de la piel, ρ_{nuc} es la densidad del núcleo y ρ_s es la de la piel [Hobbs, 1976, Hornsby, 1982; Barzegari, 2011]. Si se conoce la proporción entre el espesor del núcleo respecto al espesor total

de la estructura, es posible calcular la densidad del núcleo a partir de la densidad global de la pieza y del sólido. Asimismo, en esta expresión el módulo de la piel es igual o se aproxima al módulo del material sólido [Hornsby, 1982]. Por otro lado, si se considera esta igualdad en términos de fracción volumétrica de vacío, entonces se obtiene:

$$\frac{E_{nuc}}{E_S} = \frac{1 - \sqrt{\Theta}}{1 + \Theta - \sqrt{\Theta}} \quad (2.3)$$

En lo referente al momento de inercia, partiendo de la viga en "I" (figura 2.2), se tiene:

$$I = \frac{B_c D_n^3}{12} + \frac{B e_1^3}{6} + \frac{B e_1 (D_n + e_1)^2}{2} \quad (2.4)$$

en donde D_n es el espesor del núcleo, en el caso de la viga, la distancia entre las pieles, B es el ancho de la muestra, y e_1 es el espesor de la piel y B_c es la dimensión interior del fuste de la viga, que en el caso de la espuma, se obtiene a través de:

$$B_c = B \left(\frac{E_{nuc}}{E_S} \right) \quad (2.5)$$

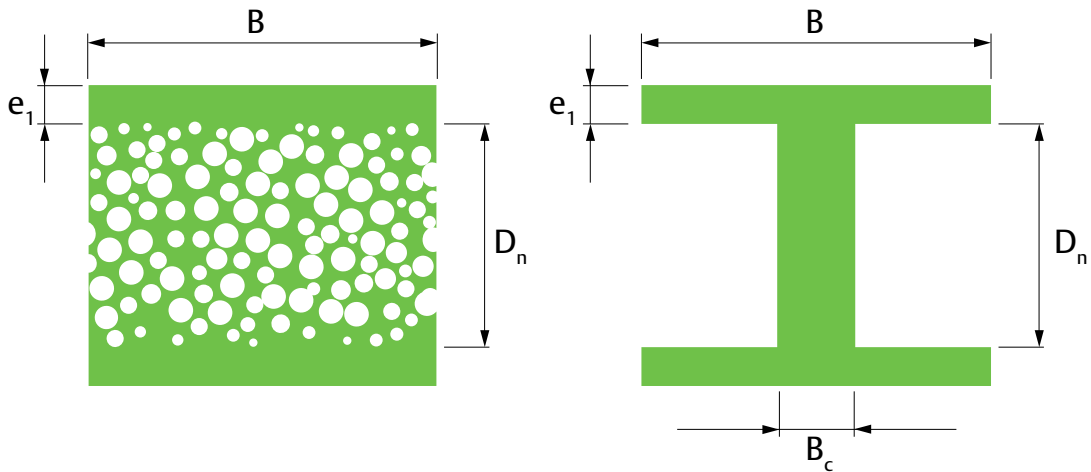


Figura 2.2. Secciones transversales de una espuma estructural y una viga equivalentes (adaptado de Hornsby, 1982).

Simplificando la expresión 2.4, se obtiene:

$$I = \frac{B_c (D_n + 2e_1)^3}{12} \quad (2.6)$$

2.1.2. Modelo de la ley de la segunda potencia

Por su parte Zhang, *et al.* [2003] propusieron un modelo similar al de Hobbs utilizando la ley de la segunda potencia para describir el módulo de la espuma estructural (E_{SF}) tipo sándwich. Asumiendo que no hay una zona intermedia entre la piel y el núcleo de la es-

estructura sándwich, el modelo queda simplificado una estructura de tres capas. Así, el módulo estaría dado por:

$$\frac{E_{SF}}{E_s} = [1 - (1 - \phi_t^2)(1 - \partial_t)^3] \quad (2.7)$$

donde E_s es el módulo del material sólido, ϕ_t , es el ratio de la densidad de la espuma sobre la densidad del sólido:

$$\phi_t = \frac{\rho_c}{\rho_s} \quad (2.8)$$

y ∂_t es el ratio del total de los espesores de la piel ($e_1 + e_2$) respecto al espesor de la muestra (h):

$$\partial_t = \frac{e_1 + e_2}{h} \quad (2.9)$$

2.1.3. Modelo normalizado de Hobbs para espumas estructurales y modelo modificado de Hobbs

Por su parte, utilizando estos mismos elementos, en otra aproximación basada en el modelo de Hobbs, Chen y Rodrigue [2009] propusieron considerar el ratio de la suma de los espesores de la piel respecto al espesor total de muestra ∂_t y las densidades de las pieles respecto al ratio de las densidades de la espuma estructural ϕ_t , obteniendo la relación E_{SF}/E_s de la siguiente forma:

$$\frac{E_{SF}}{E_s} = (1 - \partial_t)^3 \left[1 - \frac{(1 - \phi_t)}{(1 - \partial_t)} \right]^n + 1 - (1 - \partial_t)^3 \quad (2.10)$$

En esta expresión, el valor de n para el polietileno fue calculado en función del coeficiente de Poisson del material matriz quedando entre $1.93 < n < 2.01 \approx 2$ [Moore, et al., 1974]. Cabe mencionar que en esta aproximación se asume que las densidades de la piel y del núcleo son constantes a lo largo de la pieza.

En una variación de este mismo modelo, Zhang [2003] propuso que, además de que las densidades de la piel y del núcleo permanecen constantes, la espuma tiene una zona de transición cuyo módulo incrementa linealmente partiendo del núcleo hacia la piel, respondiendo a la siguiente expresión:

$$\frac{E_{SF}}{E_s} = \left(\frac{1}{4} \left[\frac{1}{2} \frac{3\phi_t - 2 - (1 - \partial_t) + \sqrt{\Delta}}{(1 - \partial_t) + 2} \right]^n - \frac{1}{4} \right) \left[(1 - \partial_t)^3 + (1 - \partial_t)^2 + (1 - \partial_t) + 1 \right] + 1 \quad (2.11)$$

en donde:

$$\Delta = 9(1 - \partial_t)^2 + 6(1 - \partial_t)(\phi_t) + 12(1 - \partial_t) + 9(\phi_t)^2 + 12(\phi_t) - 12 \quad (2.12)$$

En este caso el valor de Δ deberá ser positivo, y solo el modelo es válido para espumas de alta densidad (como lo son las espumas microcelulares).

2.1.4. Modelo de la viga I de Throne

Basándose en los mismo principios que las ecuaciones (2.10) y (2.11), Wasserstrass y Throne [1976] asumen que la densidad del núcleo de una espuma estructural varía de forma exponencial desde el eje neutro hacia las pieles con densidades constantes, expresándolo de la siguiente forma:

$$\frac{E_{SF}}{E_s} = \left(\frac{1}{2} + \frac{(1-\partial_t)}{2} \right) \left(\frac{1}{2} \frac{3\phi_t - 2 - (1-\partial_t) + \sqrt{\Delta}}{(1-\partial_t)+2} \right)^n + \left(\frac{1}{2} - \frac{(1-\partial_t)}{2} \right) \quad (2.13)$$

2.1.5. Modelo adaptado de Halpin-Tsai

En este modelo, similar al propuesto por Zhang [2003] (ecuación 2.7), el módulo del núcleo se calcula con una expresión adaptada de las ecuaciones de Halpin-Tsai [1969], en donde se descarta el efecto de “refuerzo” de las celdas de la espuma:

$$\frac{E_{SF}}{E_s} = \left[\frac{(3/2 + \phi_t) \phi_t (1 - \partial_t)^3}{(3/2 + \phi_t) + \psi (1 - \phi_t)^2} + 1 - (1 - \partial_t)^3 \right] \quad (2.14)$$

donde ψ representa la fracción máxima de empaquetamiento, cuyo valor es de 0.74 para partículas esféricas monodispersas.

2.1.6. Modelo basado en reducciones de peso

En este modelo, Okamoto aborda la resistencia a flexión a través dos expresiones diferentes, una para materiales sin cargas, y otra para materiales cargados. En el presente caso se examina la expresión para materiales poliméricos sin cargas. De acuerdo a este modelo, el ratio de la resistencia a flexión se define por la expresión:

$$R_{fu} = \frac{2t^3}{h^3} + \frac{6t(h-t)^2}{h^3} + (1 + R)^2 \left[\frac{h-2t}{h} \right]^3 \quad (2.15)$$

donde t representa el espesor promedio de la piel de la muestra, h es el espesor total de la muestra y R , que es la reducción de peso del núcleo, se obtiene a partir de:

$$R = \frac{h(1-R_w)}{h-2t} \quad (2.16)$$

En esta expresión R_w es la reducción total de peso de la muestra.

Dado que a partir de los datos experimentales se pueden obtener los valores del módulo de las estructuras sándwich (E_{sf}) así como del núcleo espumado (E_{nuc}) y conociendo los valores del módulo de las pieles así como los momentos de inercia correspondientes, en el presente trabajo se verificarán los modelos presentados.

2.2. Sobre la solubilidad en los sistemas polímero-gas

Dado que la solubilidad de un gas es baja en los sistemas polímero-gas, su determinación es compleja. Por lo general el procedimiento consiste en establecer el equilibrio de absorción del gas en el polímero a presiones y temperaturas conocidas, seguido de la medición de la desorción del gas. Para la mayoría de los gases, que es S se expresa en cm^3 (en condiciones estándar de presión y temperatura STP) / cm^3 del polímero bares, cuya equivalencia en el sistema SI es [Van Krevelen, 2009]:

$$1 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / (\text{cm}^3 \text{ bar}) = 10^{-5} \text{ m}^3 (\text{STP}) / (\text{m}^3 \text{ Pa})$$

En el caso del proceso de inyección de espumas microcelulares, durante el proceso de plastificación dentro del cilindro, la presión y la temperatura son tan elevadas que facilitan la solubilidad del gas en el polímero fundido hasta saturarlo. En la entrada del molde, justo cuando se abre la boquilla de la inyectora, ocurre una súbita caída de presión, lo que precipita el gas, propiciando el inicio de la expansión de la espuma. Si la caída de presión es lo suficientemente grande y rápida, la nucleación de celdas será homogénea, produciendo una espuma con celdas de tamaño y distribución igualmente homogéneas.

Por lo general la presión y la temperatura tienen efectos opuestos en la solubilidad del gas en el polímero. Sato, *et al.*, [1999] observaron que la solubilidad aumenta casi de forma lineal con el aumento de la presión (ver figura 2.3a). A su vez observaron algunas excepciones, en donde la solubilidad del gas aumenta con el aumento de la temperatura, lo que se denomina como solubilidad inversa (figura 2.3b).

La solubilidad de un gas puede aumentar o disminuir con la temperatura en función de dos factores:

- La energía que es absorbida para abrir una “bolsa” en el solvente. Las moléculas de un solvente se atraen entre sí, y el hecho de separarlas para hacer una cavidad requiere de energía, la cual se absorbe en forma de calor.
- La energía liberada cuando la molécula de gas se inserta en la “bolsa”. Las atracciones intermoleculares entre la molécula del gas y las moléculas circundantes del solvente disminuyen su energía, liberando calor.

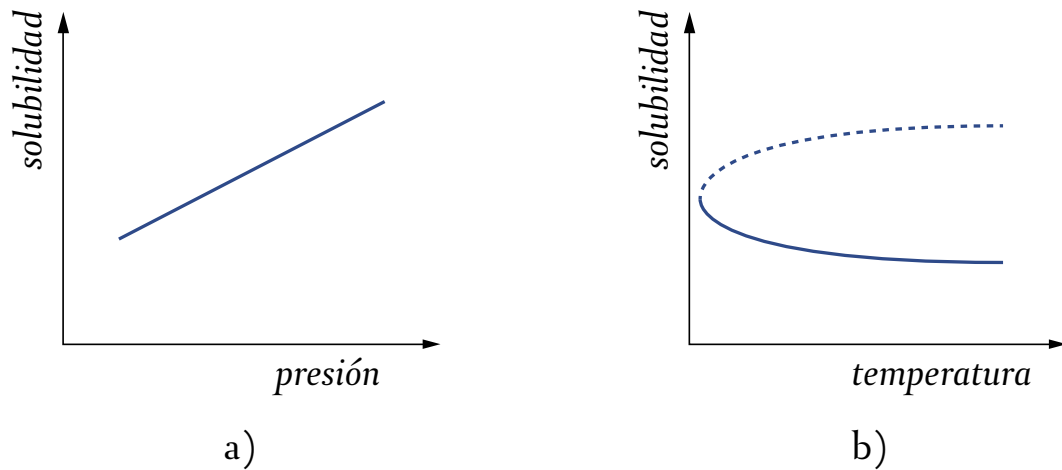


Figura 2.3. Esquema de la solubilidad de un gas en polímero fundido: a) respecto a la presión; y b) respecto a la temperatura, en donde la línea punteada representa el efecto inverso en algunos gases (adaptado de Xu, 2010).

Cuando los gases se disuelven en solventes orgánicos, como los polímeros, se presenta la absorción de energía porque el proceso de inserción del gas es mayor. De acuerdo con Xu [2010], el principio de Le Chatelier predice que cuando se absorbe calor en el proceso de disolución, ésta se verá favorecida a temperaturas más altas. Entonces, es de esperarse que la solubilidad aumente con el aumento de la temperatura, como ocurre con la línea punteada en la figura 2.3b. A partir de datos experimentales, Sato, *et al.* [1999], observaron cambios en la solubilidad del N_2 en PP o en polietileno de alta densidad, sin embargo los efectos del cambio de la solubilidad con la temperatura son la excepción a la regla (como se observa en la figura 2.3b).

Por su parte Van Krevelen [2009] plantea el cálculo de la solubilidad por medio de las siguientes expresiones:

$$\log S(T) = \log S(298) - 0.4343 \frac{\Delta H_s}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad (2.17)$$

para polímeros amorfos. En esta ecuación ΔH_s representa la medida del calor del sistema (expresada en J/mol) y R_g es la constante universal de los gases. Para polímeros semicristalinos, plantea:

$$S(298) = S_a(298) (1 - x_c) \quad (2.18)$$

en donde S_a representa la solubilidad del polímero en estado amorfo y x_c representa el grado de cristalinidad del polímero.

En lo que respecta al proceso de moldeo por inyección microcelular Mucell®, en la figura 2.4 se presenta esquemáticamente el modo de disolución del N_2 en estado supercrítico dentro de una matriz polimérica [Berry, 2011]. Como se describió en el apartado correspondiente, el estado supercrítico dota al gas de difusividad y solubilidad aumentadas, lo que facilita su disolución en el polímero (2.4a). Después de la disolución,

la súbita caída de presión favorece la aparición de los sitios de nucleación de las celdas (2.4b), hacia los cuales son atraídas las moléculas del gas en estado supercrítico (2.4c). Posteriormente ocurre el crecimiento celular conforme el gas migra en los sitios de nucleación (2.4d). Al enfriarse el polímero, aumenta la viscosidad y eventual endurecimiento, lo cual impide la expansión celular (2.4e). Finalmente, las moléculas excedentes se escapan a la atmósfera (2.4f).

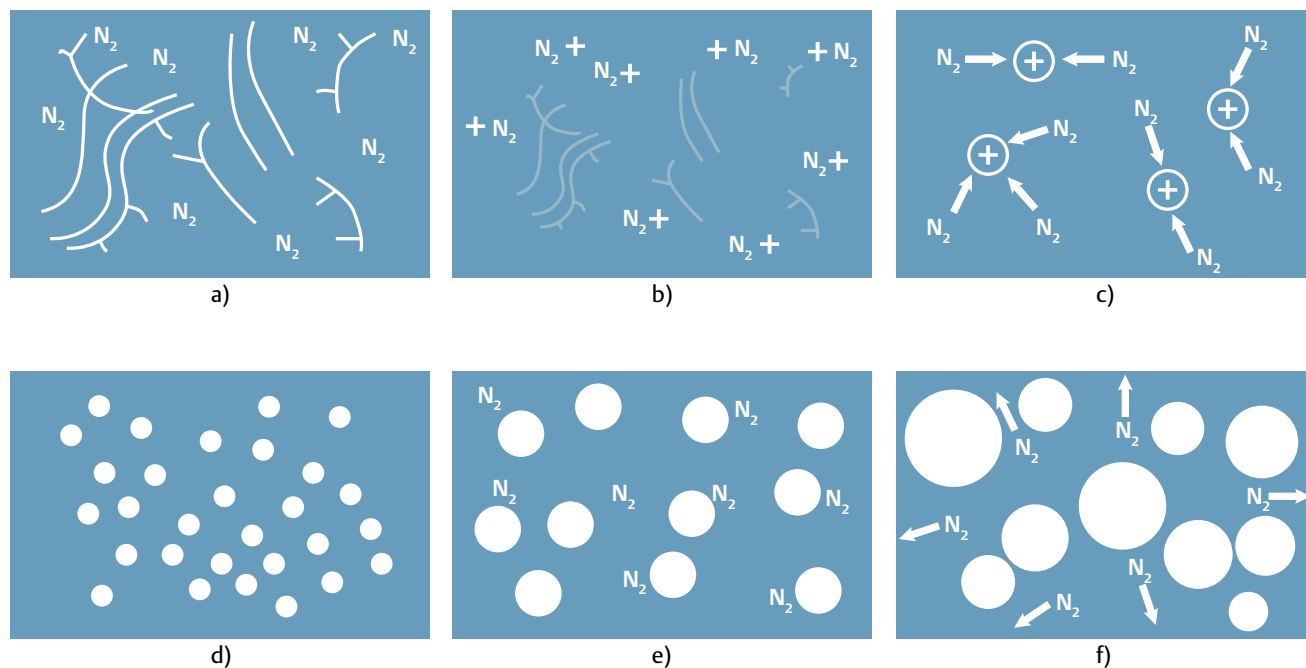


Figura 2.4. Representación esquemática de la solubilidad de un gas en polímero fundido: a) gas disuelto en el polímero; b) etapa de nucleación; c) migración del gas a los sitios de nucleación; d) crecimiento celular; e) enfriamiento y cese del crecimiento celular; y f) el gas excedente escapa a la atmósfera. (adaptado de Berry, 2011).

2.2.1. La solubilidad y difusividad del nitrógeno

El N_2 es un gas inerte que forma parte del aire y es utilizado ampliamente en la industria. Se puede almacenar en estado líquido a -196°C para aplicaciones criogénicas y en lo referente a la fabricación de espumas, puede producir estructuras celulares de gran uniformidad y consistencia.

En lo que respecta a su utilización en poliolefinas, Xu [2010] ha documentado que se requieren mayores cantidades de N_2 para lograr resultados similares en densidad celular y tamaño de celda que en otros materiales. Además, se ha observado que hay grandes variaciones en la morfología celular desde el punto de inyección hasta el fondo de la cavidad [Lee, *et al.*, 2004]. En la tabla 2.1 se presentan algunos de los valores experimentales de la constante de la ley de Henry para combinaciones polímero-nitrógeno [Xu, 2010]. Se aprecia con claridad que la cantidad dosificada de N_2 para los sistemas de polietileno y polipropileno es más del doble que la utilizada para el poliestireno.

Tabla 2.1.

Constantes de Henry para algunos sistemas polímero-nitrógeno (adaptado de Xu, 2010).

| Polímero | kh (cm ³ (STP)/g atm) |
|-----------------------|----------------------------------|
| Polietileno | 0.111 |
| Polipropileno | 0.133 |
| Poli-isobutileno | 0.057 |
| Poliestireno | 0.049 |
| Polimetil metacrilato | 0.045 |

Por su parte Sato, *et al.*, [1999], desarrollaron algunas ecuaciones para obtener la correlación lineal entre la constante de Henry (k_h) y las temperaturas crítica (T_{cr}) y de proceso (T_p) para diversos sistemas polímero-nitrógeno, en donde la ecuación para el N₂ quedó de la siguiente forma:

$$\ln(k_h) = 8.407 - 20.39 (T_{cr}/T_p)^2 \quad (\text{cm}^3 \text{ (STP)}/\text{kg} \cdot \text{MPa}) \quad (2.17)$$

A pesar de haber logrado el desarrollo de las ecuaciones para este y otros polímeros, en el caso del sistema polipropileno-nitrógeno, los autores reportan que no tuvieron suficientes datos experimentales para determinar la dependencia a la temperatura de la constante de Henry. Sin embargo esta es una aproximación que sigue teniendo validez para la inyección de espumas microcelulares con este material.

En lo que se refiere a la difusividad en la simulación, Xu [2010] plantea que en estos casos el coeficiente de difusión de los gases es despreciable para los cálculos ingenieriles dado que las propiedades termodinámicas y de transporte, incluido el coeficiente de difusión en estado líquido, no son sensibles a la presión [Zhu, 2008]. De acuerdo con esta aproximación, los coeficientes de difusión muestran una débil dependencia respecto a la concentración. En el caso particular de los sistemas polipropileno-N₂, quedaría de la siguiente manera:

$$\log D = -8.298 + 25.56 W_x \quad (m^2/s) \quad (2.18)$$

3

***Materiales y métodos
Experimentales***

3.1. Descriptiva de Materiales

3.1.1. Copolímero estireno acrilonitrilo

Este copolímero de matriz de estireno con 20-30% de acrilonitrilo (ver figura 3.1) presenta mayor resistencia química a sustancias como ácidos, álcalis, detergentes e hidrocarburos y mejores propiedades mecánicas que el estireno de uso general. Por lo general se utiliza en la fabricación de electrodomésticos, aplicaciones médico-quirúrgicas, y envases. Es un material que destaca por su alta rigidez, estabilidad dimensional y transparencia. Su temperatura de reblandecimiento es más elevada que la del poliestireno, razón por cual lo ha reemplazado en varias aplicaciones. A mayor contenido de acrilonitrilo, su tenacidad y resistencia química son mayores pero esto a su vez representa mayores dificultades para su moldeo además de que el material adquiere tonos amarillentos [Brydson, 2000].

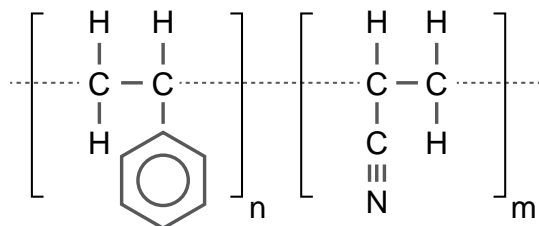


Figura 3.1. Estructura química del SAN.

Para la primera etapa de esta tesis, se seleccionó un grado comercial de copolímero SAN (Luran 368R), suministrado por BASF, con una densidad de 1.080 g/cm³ (ISO 1183) e índice de fluidez volumétrico de 10 cm³/10 min (ISO 1133, 200°C/10 kg). Algunas de sus propiedades características son:

3.1.2. Copolímero etileno- polipropileno en bloque

Este material presenta la ventaja de tener una mayor resistencia de fundido en comparación con el homopolímero de polipropileno durante su procesamiento. Las combinaciones más utilizadas en la industria son aquellas con un contenido de etileno del 5% como mínimo y un 20% como máximo. Destaca por su buena resistencia al impacto a bajas temperaturas (-30°C) mientras conserva su temperatura de fusión por encima de los 160°C. Se utiliza ampliamente en la fabricación de contenedores y carcasas. Este sistema de copolímero en bloque (ver figura 3.2) permite la cristalización separada de cada uno de los bloques que la integran [Gámez, 2006].

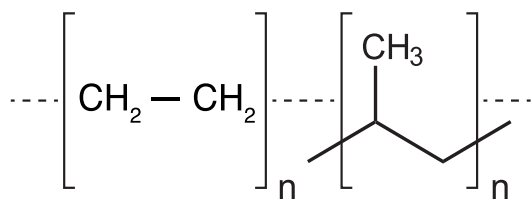


Figura 3.2. Estructura química del copolímero en bloque EPBC.

Para el estudio comparativo de parámetros de inyección con agente espumante físico en dos polímeros, se seleccionó un grado heterofásico de copolímero en bloque de etileno y polipropileno (EPBC) (ISPLEN PB 171 H1M), suministrado por REPSOL, con una densidad de 0.905 g/cm³ (ISO 1183, 230°C/ 2.16 kg) e índice de fluidez de 9.5 g/10 min (ISO 1133).

3.1.3. Poli (etilen tereftalato-glicol)

El PETG es un copoliéster amorfo que tiene mayor resistencia de fundido en comparación con otros materiales y un amplio espectro de parámetros de proceso. Se caracteriza por su tenacidad y resistencia al impacto además de que presenta una buena estabilidad dimensional y resistencia química y al crazing. También tiene propiedades barrera a gases como el CO₂ y el O₂ y aunado a su transparencia, se utiliza ampliamente en la industria del envase tanto en forma laminada para termoconformado como en botellas sopladas [Gnauck & Fründt, 1991]. También es utilizado como lámina protectora para anuncios y exhibidores para punto de venta [SK Chemicals, 2008]. En la figura 3.3 se presenta la estructura del copoliéster utilizado en este estudio.

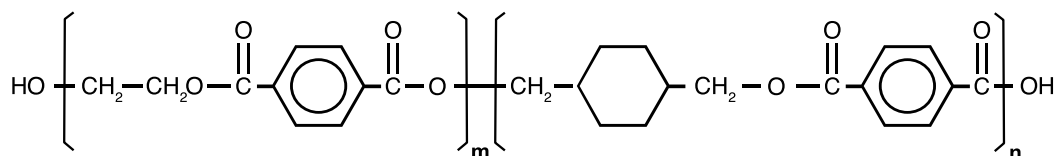


Figura 3.3. Estructura del copoliéster PETG.

El material seleccionado fue un grado comercial de copolímero PETG Skygreen, suministrado por SK Chemicals, con una densidad de 1.27 g/cm³ (ISO 1183). Para evitar problemas de humedad durante el procesamiento del PETG, se secó previamente durante 4 horas a 70°C.

3.1.4. Agentes espumantes químicos

Los agentes espumantes químicos seleccionados para la inyección de las probetas de esta tesis esta basado en una mezcla de el ácido cítrico, con bicarbonato de sodio [Eaves, 2004]. En la figura 3.4 se presenta la estructura química del ácido cítrico en combinación con el bicarbonato de sodio.

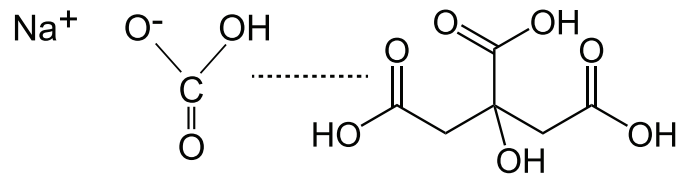


Figura 3.4. Estructura química del agente espumante químico compuesto de ácido cítrico y bicarbonato de sodio.

Para la inyección de las probetas halterio de SAN, se seleccionó el agente espumante químico endotérmico Hydrocerol® CF 40E, suministrado por *Clariant*, con una temperatura de descomposición inicial aproximada de 150°C y una ventana de procesamiento de 190°C-230°C.

Para la inyección de las placas de 5 mm de PETG se seleccionó otro grado comercial de agente endotérmico a base de ácido cítrico con un 30% de componente efectivo Hydrocerol® CT 3061, suministrado por *Clariant*.

3.1.5. Agente nucleante químico

Un agente espumante químico modificado da lugar a un agente nucleante de celdas que principalmente se utiliza para el control de la expansión celular. El agente nucleante que se seleccionó para la inyección de placas de EPBC es el Hydrocerol® NUC 5540 con un 35% de componentes efectivos, suministrado por *Clariant*.

3.2. Procesamiento

3.2.1. Espumación química de probetas Halterio 1A

Con el copolímero estireno-acrilonitrilo SAN se inyectaron probetas halterio tipo 1A de acuerdo a la norma ISO 527 (ver figura 3.1), que se utilizaron en los ensayos mecánicos de tracción.

Para la inyección de las probetas se utilizó una inyectora *Mateu-Sole 70/22* de 22 toneladas de fuerza de cierre equipada con una boquilla cerrada. Durante el proceso se mantuvo constante el volumen de dosificación a 27 cm³ sin presión de mantenimiento con un tiempo de enfriamiento de la pieza en el molde de 15 segundos. Se seleccionaron dos perfiles de proceso: de altas y bajas condiciones. El perfil de altas condiciones lo constituyen la concentración de agente espumante Hydrocerol® CF 40E a 2.5%, la temperatura a 230°C, 250°C y 260°C en las tres zonas, la temperatura de molde a 80°C y la velocidad de inyección a 34 cm³/s. El perfil de bajas condiciones lo constituyen la concentración de espumante químico a 0.6%, la temperatura de molde a 20°C, temperatura con 190°C, 210°C y 220°C en las tres zonas, y la velocidad de inyección a 12 cm³/s. La tabla 3.1 muestra las condiciones con las cuales se procesaron las probetas.

Se estudió la morfología celular, la densidad aparente y determinadas propiedades mecánicas (módulo de elástico, tensión de rotura y deformación).

Tabla 3.1.

Condiciones de inyección de las muestras de SAN.

| Factor | Nivel | | |
|--------------------------------|-------|-----|-----|
| | -1 | 0 | +1 |
| % espumante (en peso) | 0.6 | 1.5 | 2.5 |
| Temperatura de molde (°C) | 20 | 50 | 80 |
| Temperatura de fundido (°C) | 220 | 240 | 260 |
| Velocidad (cm ³ /s) | 12 | 23 | 34 |

3.2.2. Espumación física en placas cuadradas

Se inyectaron probetas de placa cuadrada de 100 mm por lado y 5 mm de espesor con una inyectora *Engel* modelo *Victory 110* con fuerza de cierre de 110 toneladas equipada con una válvula de inyección serie II de 25 mm, un sistema de suministro de fluido supercrítico *MuCell®* y una boquilla cerrada para dicho sistema (*Trexel Inc.*, Woburn, MA, EEUU). Se seleccionaron dos perfiles fijos de temperatura de proceso para cada polímero propuesto. El perfil de temperaturas para las probetas de EPBC, de la tolva a la boquilla, es de 195, 205, 215, 225, y 230 °C, tanto para las sólidas como para las espumadas.

En cuanto a las muestras de PETG, se utilizaron dos perfiles diferentes: uno para procesar la muestra sólida (190, 220, 230, 240 y 250 °C) y otro para la muestra espumada (270, 270, 270, 260, 250 °C). Para la inyección de ambos polímeros la dosificación del N₂ se mantuvo constante con un caudal de 0.25 kg/h y aperturas de 2 s pero se efectuaron ajustes en el volumen de dosificación en ambos polímeros: 47, 50 y 55 cm³ lo que se traduce en 0.38%, 0.36% y 0.34% de contenido de gas respectivamente. Las tablas 3.2 y 3.3 muestran las condiciones de proceso empleadas.

Una vez efectuado el primer conjunto de ensayos y encontradas las condiciones óptimas de proceso, se procedió a la etapa de espumación química de esta misma geometría.

Tabla 3.2.

Condiciones de inyección de las muestras microcelulares de EPBC.

| Factor | Nivel | | |
|---|-------|----|-----|
| | -1 | 0 | +1 |
| Temperatura de molde (°C) | 20 | 40 | 60 |
| Velocidad de inyección (cm ³ /s) | 70 | 90 | 110 |
| Volumen de dosificación (cm ³) | 47 | 50 | 55 |

Tabla 3.3.

Condiciones de inyección de las muestras microcelulares de PETG.

| Factor | Nivel | | |
|---|-------|-----|-----|
| | -1 | 0 | +1 |
| Temperatura de molde (°C) | 20 | 40 | n/p |
| Velocidad de inyección (cm ³ /s) | 90 | 110 | 130 |
| Volumen de dosificación (cm ³) | 47 | 50 | 55 |

3.2.3. Espumación química en placas cuadradas

Se seleccionaron dos agentes espumantes químicos para mezclarse con los polímeros utilizados en la etapa de espumación física. Para mezclarse con el EPBC se utilizó el agente nucleante endotérmico Hydrocerol NUC 5540 con una temperatura de proceso de 160-180°C y se inyectaron placas cuadradas utilizando el mismo molde (100 mm por lado y 5 mm). Se utilizó el siguiente perfil constante de temperaturas de inyección: 140, 170, 215, 225 y 230 °C. Para evitar la descomposición prematura del agente, las temperaturas iniciales del cilindro de la inyectora se mantuvieron por debajo de la temperatura de descomposición. Las condiciones de procesamiento se sintetizan en la tabla 3.4.

Tabla 3.4.

Condiciones de inyección de las muestras microcelulares de EPBC con AEQ.

| Factor | Nivel | | |
|---|-------|-----|-----|
| | -1 | 0 | +1 |
| Temperatura de molde (°C) | 25 | 40 | 65 |
| Velocidad de inyección (cm ³ /s) | 5 | 30 | 110 |
| contenido de AEQ (% en peso) | 1 | 2.5 | 5 |

Para la espumación química del PETG, se seleccionó el agente espumante endotérmico Hydrocerol CT 3061. De igual forma que con el EPBC, se trabajó con un perfil fijo de temperatura: 180, 220, 270, 270, 270 °C. También se utilizó un perfil bajo de temperatura inicial para evitar la descomposición prematura del agente espumante. En la tabla 3.5 se presentan las condiciones de proceso de las placas cuadradas.

Tabla 3.5.

Condiciones de inyección de las muestras microcelulares de PETG con AEQ.

| Factor | Nivel | | |
|---|-------|---|-----|
| | -1 | 0 | +1 |
| Temperatura de molde (°C) | 20 | - | 50 |
| Velocidad de inyección (cm ³ /s) | 30 | - | 80 |
| contenido de AEQ (% en peso) | 1.0 | - | 2.5 |

En ambos polímeros la inyección se efectuó sin presión de mantenimiento, ajustando el volumen de dosificación con el objeto de obtener placas llenas a partir de la expansión celular en función de la concentración de agente espumante químico.

3.3. Caracterización morfológica y densidad aparente

3.3.1. Densidad aparente y fracción volumétrica de vacío

Para la medición de la densidad aparente de las probetas halterio y de las placas cuadradas, se obtuvieron varias secciones como se indica en la figura 3.5. Cabe mencionar que aprovechando el seccionamiento de las placas cuadradas, también se obtuvieron muestras de 5-10 mg para la caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido.

Posteriormente se midieron y pesaron para obtener la densidad aparente. Una vez conociendo la densidad aparente se procedió a calcular la fracción volumétrica de huecos (F_h) mediante la siguiente expresión:

$$F_h = 1 - \frac{\rho_f}{\rho_s} \tag{3.1}$$

donde ρ_f es la densidad de la sección espumada y ρ_s densidad del polímero de partida.

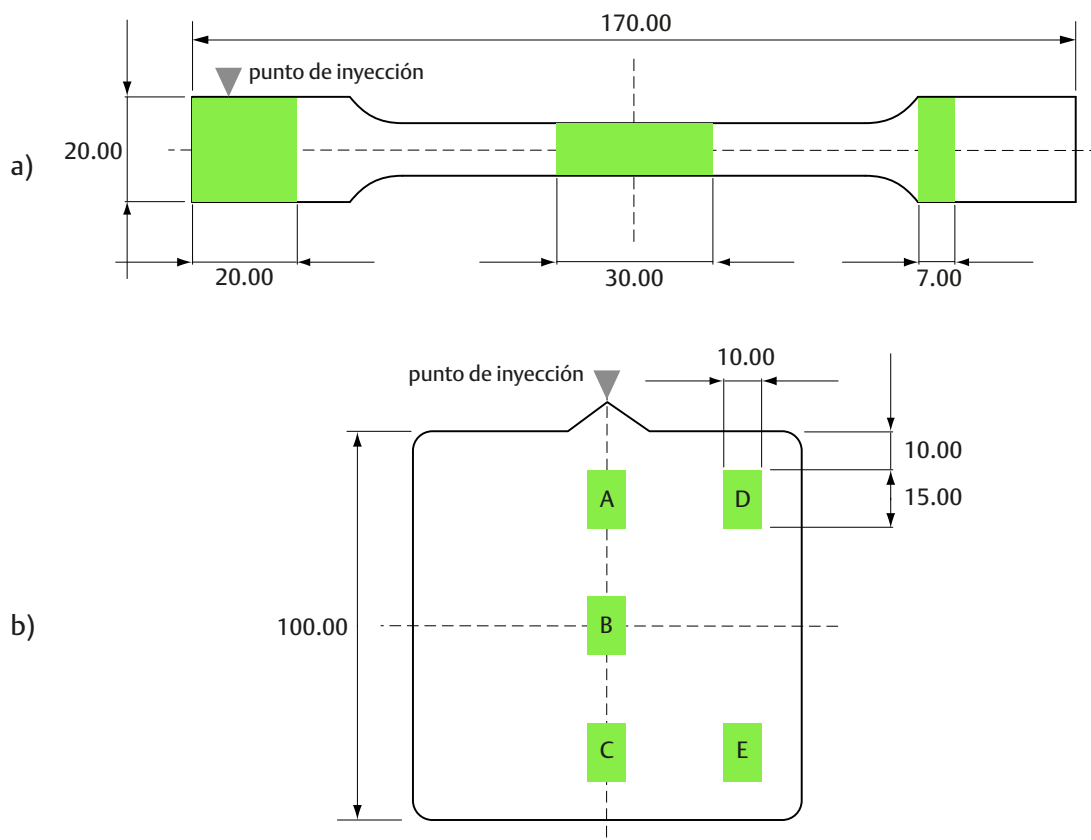


Figura 3.5. Esquema de seccionamiento para medición de la densidad aparente en: (a) la probeta halterio; b) la placa cuadrada.

3.3.2. Microscopía óptica

La caracterización morfológica de las espumas microcelulares, se inició con el estudio de microscopía óptica. Para ello, las probetas se sometieron a fractura criogénica para obtener las superficies de fractura necesarias para la observación como se indica en la figuras 3.6 a y b.

Las primeras observaciones de las estructuras piel/núcleo se llevaron a cabo mediante una lupa *Carton DSZT-44* de 40 aumentos ópticos equipada con una cámara fotográfica digital *Jenoptik* modelo *ProgRes CT3* de 2048 x 1536 pixeles de resolución. Esta observación de tipo cualitativo permitió identificar la estructura piel/núcleo tanto en las probetas halterio como de las placas cuadradas.

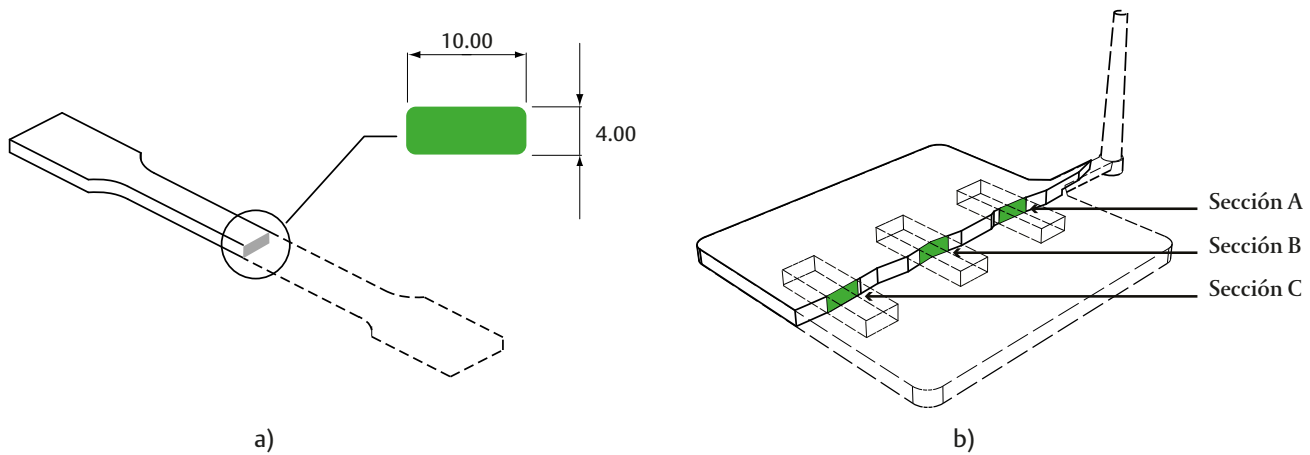


Figura 3.6. Esquema de obtención de muestras para caracterización morfológica de: (a) una probeta halterio inyectada de SAN; (b) muestra para caracterización morfológica de las placas cuadradas de 5 mm de espesor. Las secciones analizadas corresponden a las de las probetas prismáticas que se describen para el análisis térmico dinamomecánico del presente trabajo.

3.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Una vez obtenidas las muestras de las secciones transversales de la probeta halterio y las placas de 5 mm, estas se cubrieron con una capa de oro por medio de un pulverizador catódico *Bal-Tec SCD 005*, en atmósfera de argón. La observación morfológica se realizó con un microscopio electrónico de barrido *JEOL JSM-5610* operado a un voltaje de 300 kV, obteniendo imágenes de la morfología celular a diferentes aumentos.

3.3.4. Análisis morfológico

Las imágenes obtenidas tanto en microscopía óptica como en microscopía electrónica de barrido fueron analizadas con el software *Image-J*, con el que se pudo realizar el conteo de celdas por unidad de superficie así como la medición de su tamaño promedio y distribución. Con estos datos se calculó la densidad celular de cada probeta estudiada por medio del siguiente procedimiento: en función de los aumentos, se determinó la escala correspondiente en μm y posteriormente se ajustó el umbral de color de cada imagen para poder aislar las celdas del fondo y hacer mediciones de muestreo de las de mayor y menor tamaño y con ello eliminar el ruido de los pixeles residuales. Una vez determinados los tamaños extremos de celda en cada imagen, se efectuó el conteo de partículas registrándose en la hoja de cálculo.

El espesor de la piel se determinó midiendo la distancia entre la superficie externa sin burbujas del material y la primera celda del grupo en torno al núcleo de la pieza inyectada. En la figura 3.7 se muestra la secuencia del proceso de análisis gráfico de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido.

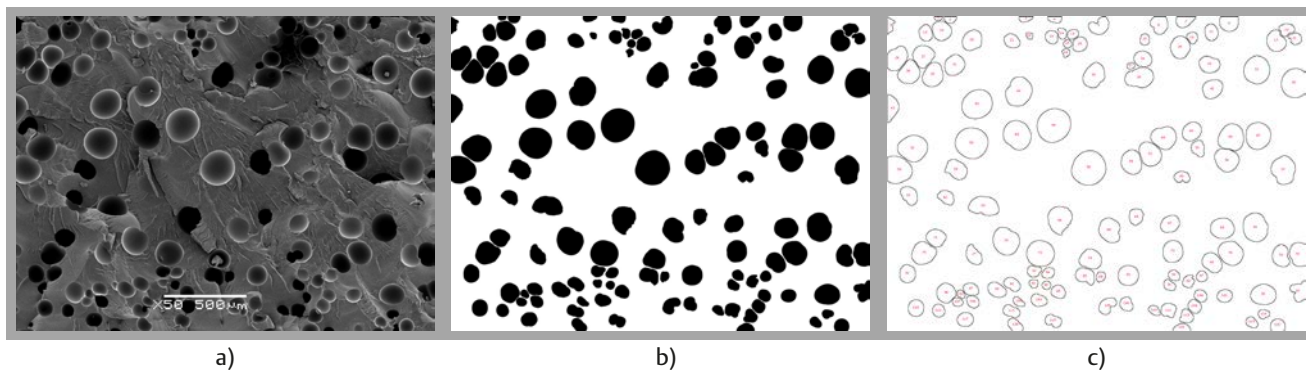


Figura 3.7. Secuencia de imágenes para el análisis morfológico: (a) Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido; (b) Imagen con umbral de color editado que permitió aislar las celdas del fondo; (c) Generación de contornos para conteo, medición de celdas y obtención de la hoja de cálculo correspondiente a la imagen.

La densidad celular se calculó a través de la siguiente fórmula [Sorrentino, 2010]:

$$N_0 = \left(\frac{n}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\rho_s}{\rho_f}\right) \quad (3.2)$$

donde N_0 representa el número de celdas por cm^3 , n es el número de celdas en la fotografía, A es el área de la fotografía en cm^2 , y ρ_s y ρ_f son la densidad del sólido y de la sección espumada respectivamente.

3.4. Caracterización térmica

3.4.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La caracterización térmica de las placas cuadradas se inició con la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), en muestras de aproximadamente 5-10 mg. Para ello, se empleó un calorímetro Perkin Elmer Pyris 1 con un sistema de refrigeración Intracooler Perkin 2P, calibrado con patrones de indio y plomo. Las muestras para este ensayo se obtuvieron como se indica en la figura 3.3b, a partir del seccionamiento para la medición de la densidad aparente. Con esta técnica se analizó el posible efecto de la espumación sobre las magnitudes térmicas características de los polímero estudiados (T_g , T_m , X_m , ΔH_f).

El programa general de ensayo para las probetas de PETG consiste en un calentamiento entre 30 y 120 °C con una rampa de temperaturas de 10 °C/min. Para las probetas de EPBC se utilizó un perfil de temperatura de calentamiento de 40 a 200 °C con una rampa de 10°C/ min.

Para el caso de las probetas de polipropileno, por no existir un valor teórico para la entalpía de fusión de un copolímero 100% cristalino, algunos autores han propuesto una aproximación utilizando la ley de las mezclas [MasPOCH, *et al.*, 2004, & Viana, *et al.*, 2002]:

$$X_m = \frac{\Delta H_f}{(\Delta H_0^{PP} \cdot f^{PP} + \Delta H_0^{PE} \cdot f^{PE})} \quad (3.3)$$

donde ΔH_f representa la entalpía de fusión, ΔH_o^{PP} y ΔH_o^{PE} representan la entalpía de fusión ideal de un polipropileno y un polietileno 100% respectivamente; f^{PP} y f^{PE} son sus fracciones correspondientes (%). Los valores teóricos tomados de la literatura para ΔH_o^{PP} y ΔH_o^{PE} fueron de 207 J/g y 296 J/g [Monase, 1985], respectivamente mientras que f^{PP} fue de 88% y f^{PE} de un 12% [Segovia, 2010].

3.4.2. Análisis térmico dinamomecánico (DMTA)

Las propiedades dinamo-mecánicas de un material viscoelástico se describen mediante el módulo complejo a través de la expresión:

$$E^* = \frac{\delta}{\varepsilon} = E' + iE'' \quad (3.4)$$

donde E' es el módulo de almacenamiento, E'' es el módulo de pérdidas, ε es la deformación y δ es la diferencia de fase entre la deformación aplicada y la tensión producida. El módulo de almacenamiento constituye una medida de la energía que puede recuperarse de la deformación producida en el material. Por su parte, el módulo de pérdidas se relaciona con la energía disipada por el material viscoelástico y que no puede recuperarse. La diferencia de fase δ , queda determinada por la relación entre estos dos componentes, mediante la llamada tangente de pérdidas, $\tan \delta = E''/E'$. Asimismo, por ser un ensayo con el que se evalúa el comportamiento viscoelástico, en el presente estudio se utilizó para.

El análisis térmico dinamomecánico se realizó en un analizador TA Instruments Q800 DMA. Para las probetas de EPBC, el ensayo se efectuó en un rango de temperaturas de -30 °C a 150 °C a la frecuencia de 1 Hz y con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. Para las probetas de PETG se utilizó un perfil de calentamiento de 30 a 120 °C utilizando la misma frecuencia y velocidad de calentamiento. Los perfiles de calentamiento del ensayo se determinaron en función de las respectivas temperaturas de transición vítreas de cada polímero.

A partir de las placas inyectadas de 5 mm, con una sierra circular se obtuvieron probetas rectangulares de 11 mm x 35 mm x 5 mm (ver figura 3.8). Los ensayos se llevaron a cabo en el modo de flexión empotrado simple.

A través de los ensayos DMTA obtuvieron los valores de E' , E'' y $\tan \delta$, permitiendo observar las variaciones que experimentó el módulo durante las transiciones termodinámicas de las muestras.

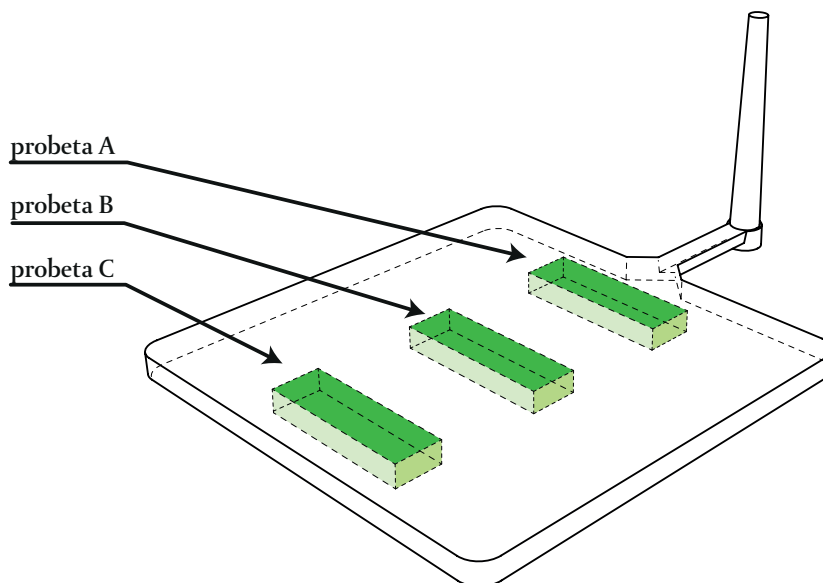


Figura 3.8. Esquema de corte para los ensayos DMTA de las placas de EPBC y PETG.

3.5. Caracterización mecánica

3.5.1. Ensayos de tracción

La caracterización mecánica se llevó a cabo a través de ensayos de tracción uniaxial en las probetas Halterio tipo 1A de acuerdo a lo establecido en la norma ISO 537. Dichos ensayos se efectuaron a una velocidad de desplazamiento de mordazas de 5mm/min utilizando una máquina Galdabini Sun 2500 con una celda de carga de 5kN. Las probetas inyectadas de SAN se ensayaron a temperatura de 23°C ± 1°C.

A partir de los registros fuerza-desplazamiento se obtuvieron las curvas de tensión-deformación y con estas se evaluaron, el módulo de Young (E), correspondiente a la pendiente de la zona lineal de dichas curvas y la tensión de rotura (σ_b).

3.5.2. Ensayos de flexión por 3 puntos

Los ensayos de flexión por 3 puntos se efectuaron con una máquina de ensayos Galdabini Sun 2500, a una velocidad de desplazamiento de 10 mm/min equipada con una celda de carga de 25kN, de acuerdo con lo establecido en la norma ISO 178. Las probetas prismáticas para el ensayo se obtuvieron a partir del seccionamiento de las placas cuadradas inyectadas de 5 mm de espesor (ver figura 3.9) siguiendo la recomendación de dicha norma:

$$\frac{l}{h} = 20 \pm 1 \tag{3.5}$$

donde l es la longitud de la probeta y h es el espesor.

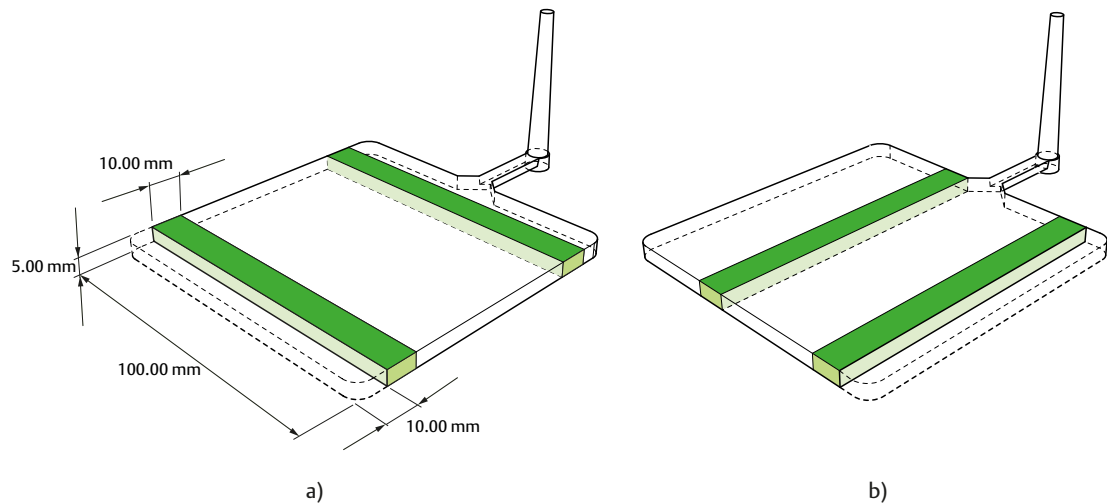


Figura 3.9. Esquema de corte de las probetas prismáticas: a) en orientación transversal a la placa y; b) en orientación longitudinal.

Con estos ensayos se hizo el cálculo del esfuerzo a flexión (σ_f) y el módulo a flexión (E_f) por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\sigma_f = \frac{3 F L}{2 b h^2} \quad (3.6)$$

donde F es la fuerza aplicada, L es la distancia entre apoyos, b es la anchura de la probeta y h es el espesor. En cuanto al módulo a flexión, primero se procedió a calcular las flechas s_1 y s_2 correspondientes a los valores de deformación en flexión $\varepsilon_{f1} = 0.0005$ y $\varepsilon_{f2} = 0.0025$ con la siguiente ecuación:

$$s_i = \frac{\varepsilon_{fi} L^2}{6h} \quad (i = 1; 2) \quad (3.7)$$

en la que s_i es la flecha individual, ε_{fi} es la deformación en flexión correspondiente cuyos valores ε_{f1} y ε_{f2} ya se mencionaron, L es la distancia entre apoyos y h es el espesor de la probeta. Después, el módulo de flexión E_f se calcula por medio de la ecuación:

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad (3.8)$$

donde σ_{f1} es el esfuerzo de flexión medido para la flecha s_1 y σ_{f2} es el esfuerzo de flexión medido para la flecha s_2 .

3.5.3. Ensayos de impacto

Los ensayos de impacto en configuración Charpy se efectuaron de acuerdo a lo establecido en la norma ISO-179 con un equipo pendular instrumentado *CEAST Resil* y un equipo de adquisición de datos DAS-1600. Se utilizó un impactor con una longitud de 0.374 m y una masa reducida de 2.193 kg y el ensayo se efectuó a una velocidad de 1 m/s. Siguien-

do la recomendación de dicha norma, las probetas prismáticas se obtuvieron a partir del seccionamiento de las placas cuadradas de 5 mm de espesor obtenidas por espumación química y posteriormente se entallaron mecánicamente, como se indica en a figura 3.10.

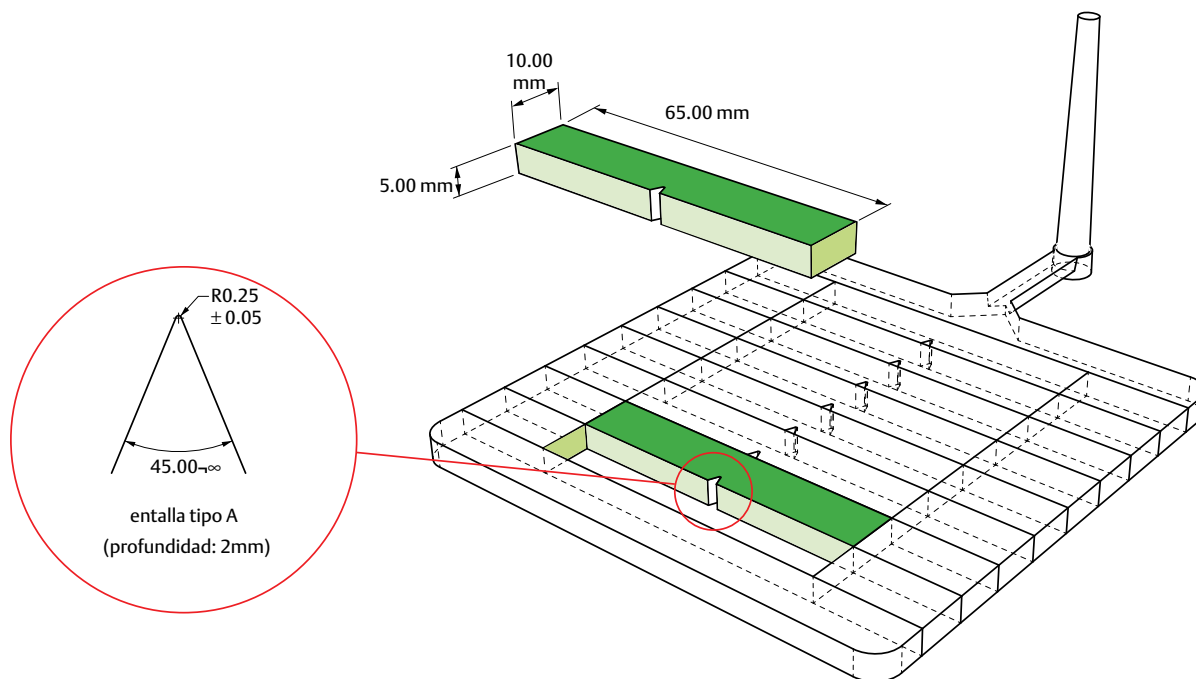


Figura 3.10. Esquema de corte de las probetas prismáticas para ensayo de impacto en configuración Charpy y sus dimensiones correspondientes.

A partir de los datos obtenidos de fuerza máxima, se hizo el cálculo de la resistencia al impacto de probetas con entalla tipo A de acuerdo con la siguiente expresión:

$$a_{cN} = \frac{E_c}{h b_N} 10^3 \tag{3.9}$$

donde E_c es la energía absorbida en la rotura de la probeta corregida, en julios; h es el espesor de la probeta, en milímetros, b_N es la anchura remanente de la probeta, en milímetros, y a_{cN} es la resistencia expresada en kilojulios por metro cuadrado.

3.6. Estudio de la presión interior en la cavidad

Para monitorear la presión en el interior de la cavidad y medir el diferencial de presión que facilita la nucleación de las celdas en el moldeo por espumación física, en el molde de placa cuadrada de 100 mm por lado y 5 mm de espesor se instalaron dos sensores piezoeléctricos de presión con una sensibilidad de -9.4 pC/bar como se indica en la figura 3.11. Las señales obtenidas se capturaron y analizaron por medio de un sistema de control y monitoreo de proceso *CoMo Injection 2869B001* proporcionado por Kistler®.

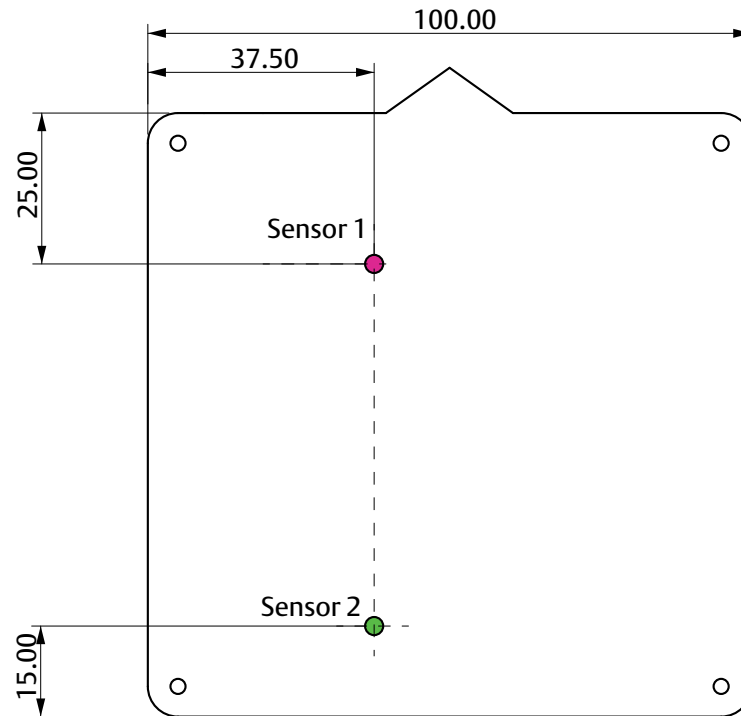
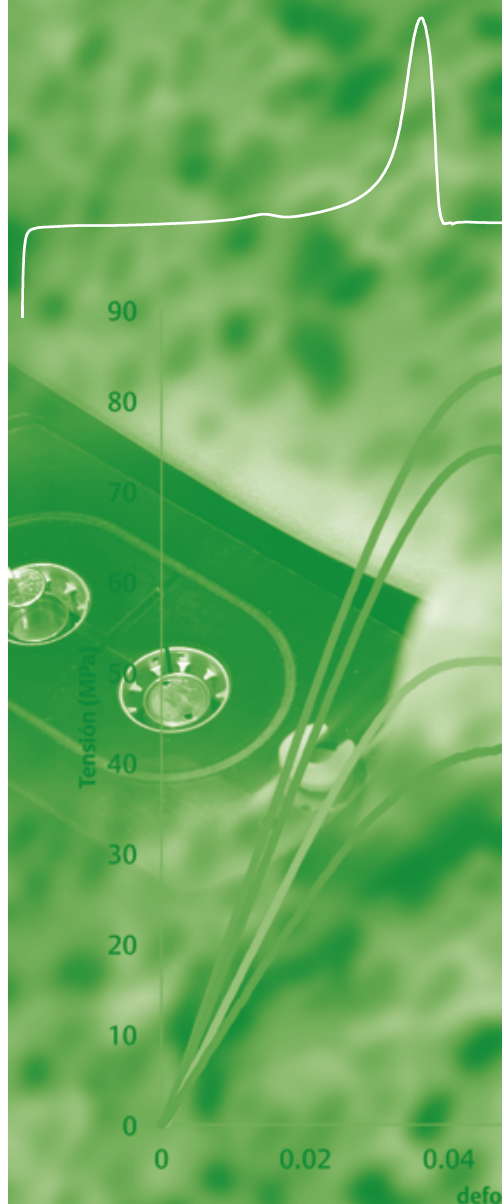


Figura 3.11. Plano básico de instalación de sensores piezoeléctricos en el molde de placa cuadrada de 100 mm x 100 mm.

Una vez capturadas las señales, se obtuvieron los perfiles de presión durante el proceso de inyección, las presiones máximas de ciclo en ambas posiciones y con los datos experimentales se determinaron los tiempos para alcanzar dichas presiones. Estos datos se contrastaron respecto a las estructuras celulares obtenidas para su análisis posterior.

4

Resultados y Discusión



En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la etapa experimental y se divide en 6 apartados. El primer apartado se refiere a los resultados de la experimentación con las probetas halterio de SAN espumadas con agente químico, mientras que en los siguientes apartados se presentan los resultados de la experimentación con las placas cuadradas de EPBC y PETG por espumación física y química acompañados de sus respectivos resultados de los estudios sobre la densidad aparente y las caracterizaciones morfológica, térmica y mecánica. Posteriormente se presentan los resultados del estudio de la presión interna de la cavidad por espumación física para finalizar con una comparativa general.

4.1. Resultados de espumación química en probetas halterio de SAN

En esta etapa se presenta un análisis exploratorio inicial sobre el proceso de espumación con agentes químicos. Las pruebas se han realizado sobre un material modelo de tipo amorfo, para evitar efectos de cristalinidad debidos a diferentes enfriamientos como resultado del cambio en los parámetros de proceso. De igual forma este estudio ha servido también para dar respuesta a una necesidad industrial. El objetivo fundamental consiste en evaluar la influencia de los parámetros de inyección sobre la espumación química del material. Para ello se han variado aquellos parámetros que a priori tienen mayor influencia (temperatura del fundido, la temperatura del molde, la velocidad de inyección y el porcentaje de espumante químico). Las respuestas estudiadas fueron la densidad aparente, la morfología celular y las propiedades mecánicas evaluadas a tracción (E , σ_b).

Cabe mencionar que en la literatura no hay consenso respecto a la influencia de la velocidad de inyección en las estructuras celulares resultantes y sus propiedades físicas. Para el procesamiento se seleccionaron dos niveles por cada parámetro, alto y bajo, con lo que se obtuvo una matriz con dieciséis combinaciones. De igual forma es importante resaltar que en todo momento se mantuvo constante la dosificación o cantidad de material inyectado en el molde, para poder extraer valores fiables de la densidad y resto de los parámetros. Ello hizo que muchas piezas no se llenaran completamente ya que la dosificación se ajustó para que en condición de máximo espumante se llenara justo la cavidad. Por ello, al disminuir la cantidad de agente espumante es lógico que no se alcance a llenar la cavidad por cuanto la fuerza expansiva es menor. En todos los caos estudiados no se aplicó presión de mantenimiento ya que ello hubiera implicado la entrada de nuevo material y la inhibición de la espumación del material ya inyectado.

Como referencia inicial se sabe que la pieza sólida de SAN inyectada en ciclo convencional de inyección pesa en promedio 28 g. Las piezas logradas por el proceso de espumación química presentan una reducción promedio de 4 g, es decir, de un 14.3 %. Se observó que solamente en tres condiciones de dieciseis posibles se obtuvieron las piezas llenas, siendo las de menor peso las obtenidas en condiciones de mayor concentración de espumante químico (2.5%) en combinación con alta temperatura de fundido (260 °C), alta de temperatura de molde (80°C) y el límite inferior en la velocidad de inyección (12 cm³/s). Estos resultados se presentan en la tabla 4.1. Las otras dos condiciones varían en velocidad de inyección a 34 cm³/s (condición 10 de la tabla 4.1) y temperatura de molde a 20° C (condición 13).

Tabla 4.1.
Resultados de pesos de piezas inyectadas y condición de llenado.

| Condición | AEQ % | T _{molde} (°C) | Temp. Fund. (°C) | Vel _{iny} (cm ³ /s) | Peso (g) | Observaciones |
|-----------|-------|-------------------------|------------------|---|----------|---------------|
| C1 | 0.6 | 80 | 220 | 12 | 23.6 | faltada |
| C2 | 0.6 | 80 | 260 | 12 | 24.3 | faltada |
| C3 | 0.6 | 80 | 260 | 34 | 24.3 | faltada |
| C4 | 0.6 | 80 | 220 | 34 | 23.3 | faltada |
| C5 | 0.6 | 20 | 220 | 34 | 23.2 | faltada |
| C6 | 0.6 | 20 | 260 | 34 | 24.0 | faltada |
| C7 | 0.6 | 20 | 220 | 12 | 23.2 | faltada |
| C8 | 0.6 | 20 | 260 | 12 | 23.9 | faltada |
| C9 | 2.5 | 80 | 260 | 12 | 23.8 | llena |
| C10 | 2.5 | 80 | 260 | 34 | 24.0 | llena |
| C11 | 2.5 | 80 | 220 | 12 | 23.4 | faltada |
| C12 | 2.5 | 80 | 220 | 34 | 23.3 | faltada |
| C13 | 2.5 | 20 | 260 | 34 | 23.9 | llena |
| C14 | 2.5 | 20 | 220 | 34 | 23.2 | faltada |
| C15 | 2.5 | 20 | 220 | 12 | 23.2 | faltada |
| C16 | 2.5 | 20 | 260 | 12 | 23.8 | faltada |

4.1.1. Densidad aparente en probetas halterio SAN

Se tomaron inicialmente los fragmentos más cercanos a la entrada de la cavidad (ver figura 4.1). Las secciones de las probetas obtenidas con las condiciones más altas de proceso (2.5 % de AEQ, 80°C de temperatura de molde, perfil de alta temperatura de fundido a 260°C, y una velocidad de inyección de 34 cm³/s) presentaron un peso promedio de 1.95 g y una densidad aparente de 0.93 g/cm³, mientras que aquellas que se obtuvieron con las condiciones del límite inferior (condición 7 de la tabla 4.1) pesaron en promedio 1.97 g y presentaron una densidad aparente de 1.004 g/cm³. En cualquier caso, y salvo en las condiciones 9, 10 y 13 las diferencias halladas son poco significativas tal y como se observa en la figura 4.1.

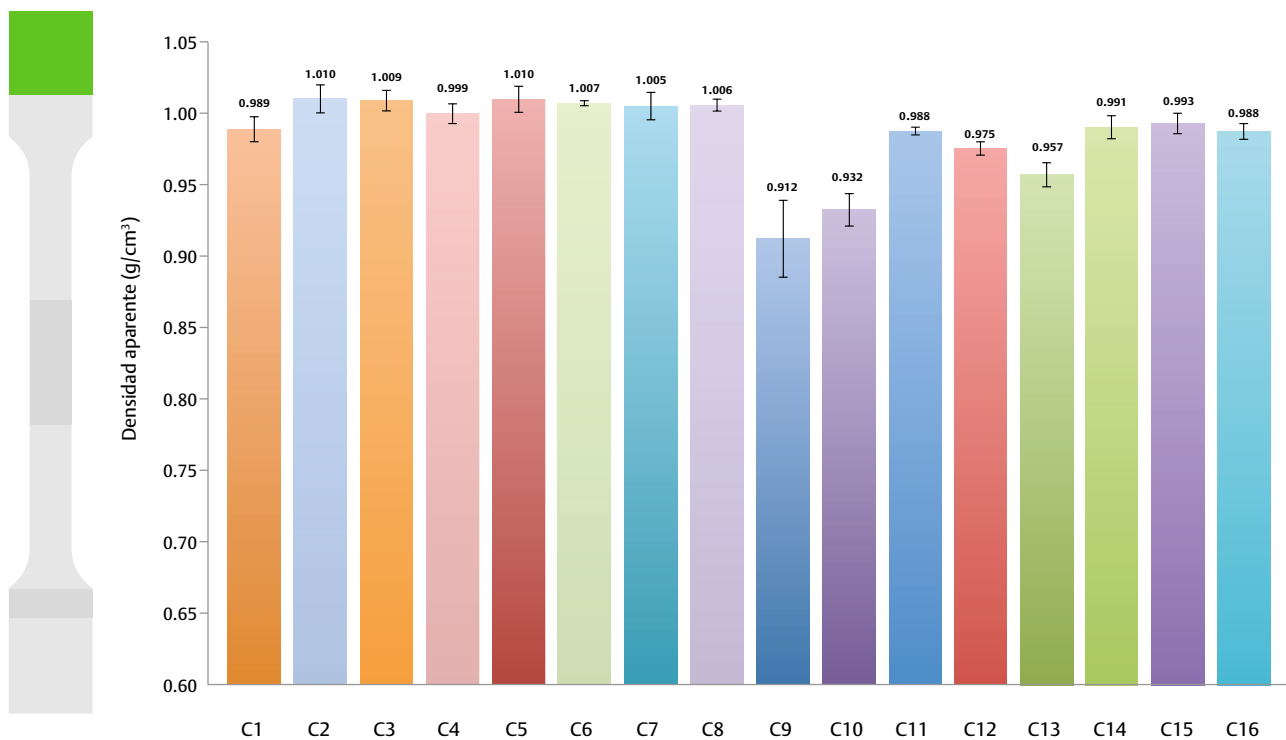


Figura 4.1. Densidad aparente de la zona 1 en probetas halterio de SAN.

Donde sí se observan diferencias significativas de este grupo de secciones es en las muestras correspondientes a las probetas de las condiciones de alto % de AEQ, alta temperatura de molde, alta temperatura de fundido y baja velocidad de inyección, con la densidad aparente más baja de 0.912 g/cm^3 (condición 9) y la muestra de bajo % de AEQ, baja temperatura de molde, baja temperatura de fundido y alta velocidad de inyección con la densidad más elevada de 1.01 g/cm^3 (condición 2). Esto representa un 9.7% menos respecto a la pieza de mayor densidad.

Las diferencias se pueden atribuir a que una mayor concentración de agente espumante, y mayores temperaturas de molde y de fundido, hacen que baje la viscosidad del polímero, lo que facilita un mayor tiempo de expansión celular y como es lógico, baje la densidad del material. Por su parte, a mayores velocidades, se observa una mayor distribución del fundido en la cavidad, mientras que a bajas velocidades el material “permanece” más cerca de la zona de inicio y no en la central o inferior.

Las diferencias se hacen más notorias en las secciones intermedias y en las inferiores. En las secciones intermedias (ver figura 4.2) la diferencia se observa en 14.4 % entre las probetas de mayor densidad (bajo % AEQ, baja temperatura de molde, baja temperatura de fundido y alta velocidad de inyección) y la de menor densidad (altas condiciones de procesamiento excepto la velocidad de inyección a $12 \text{ cm}^3/\text{s}$) con 0.980 g/cm^3 y 0.843 g/cm^3 respectivamente. En las secciones obtenidas de la parte inferior de la probeta, las mayores diferencias entre resultados llega a ser de 29.7% (condiciones 1 y 12).

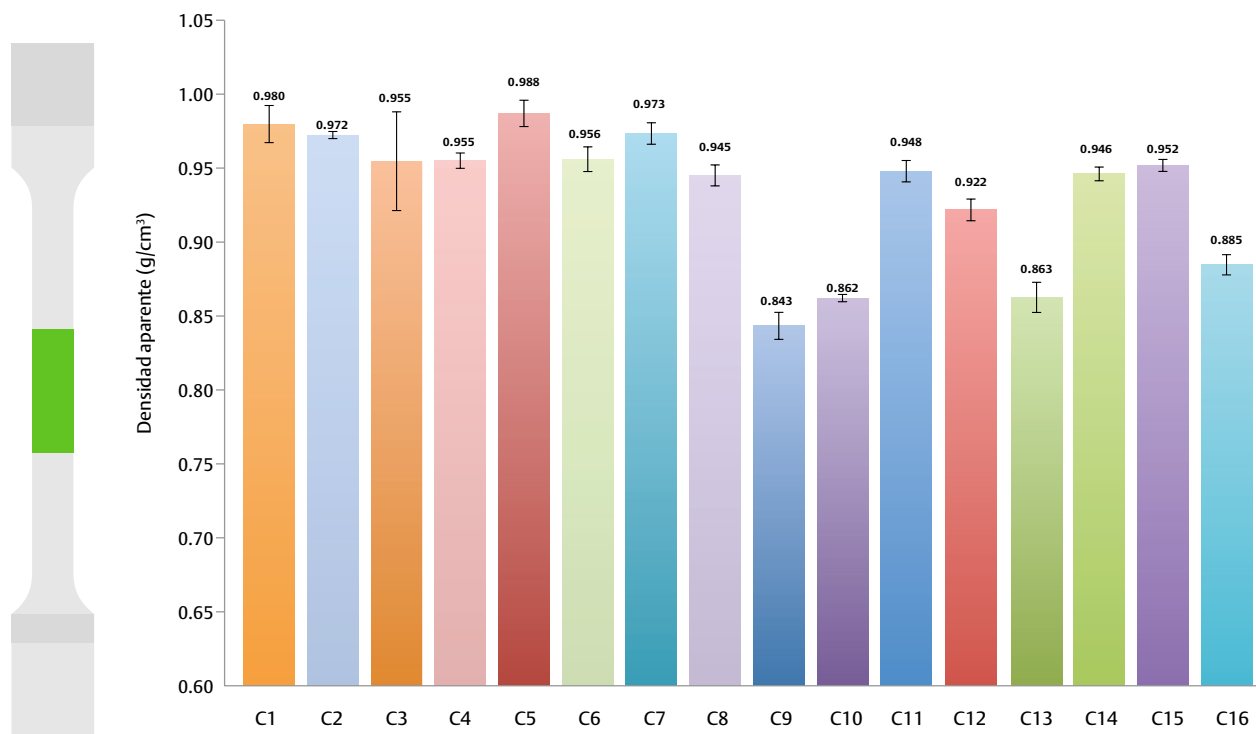


Figura 4.2. Densidad aparente de la zona 2 (zona intermedia)

Esto concuerda con lo observado con anterioridad en virtud de que hubo una menor expansión celular en función de la menor cantidad de agente espumante químico. Al comparar las figuras 4.1 y 4.2 puede verse que las diferencias encontradas se acentúan. La mínima densidad aparente sigue hallándose en la condición 9.

Esto lleva a concluir que existe un cierto efecto de entrada. Cuando se cierra la boquilla de inyección el último material que entra a la cavidad se deposita en la zona inicial, cerca de la entrada, hecho que conduce a una mayor compactación respecto al resto. La comparativa con la zona 3 evidencia todavía más esta situación, pues como se ha mencionado es el área menos compactada de la probeta.

Finalmente, la figura 4.3 presenta la tendencia en la zona 3. Se aprecian diferencias aun mayores entre las densidades conforme el flujo del material fundido llega a la última zona del molde.

Se observa que la expansión celular aún continúa en esta sección de la probeta sin encontrar oposición de la pared del molde para compactar el material. Este efecto se debe a que al final de la probeta es donde se ejerce menor presión y por ello, el material puede expandirse libremente. Por el contrario, en la zona más cercana al punto de inyección, la presión de inyección actúa durante un tiempo mayor, compactando el material e impidiendo su expansión como ocurre al final del recorrido, en donde la presión es la ambiental. En la tabla 4.2 se establece una comparativa entre las condiciones de proceso y las 3 secciones estudiadas.

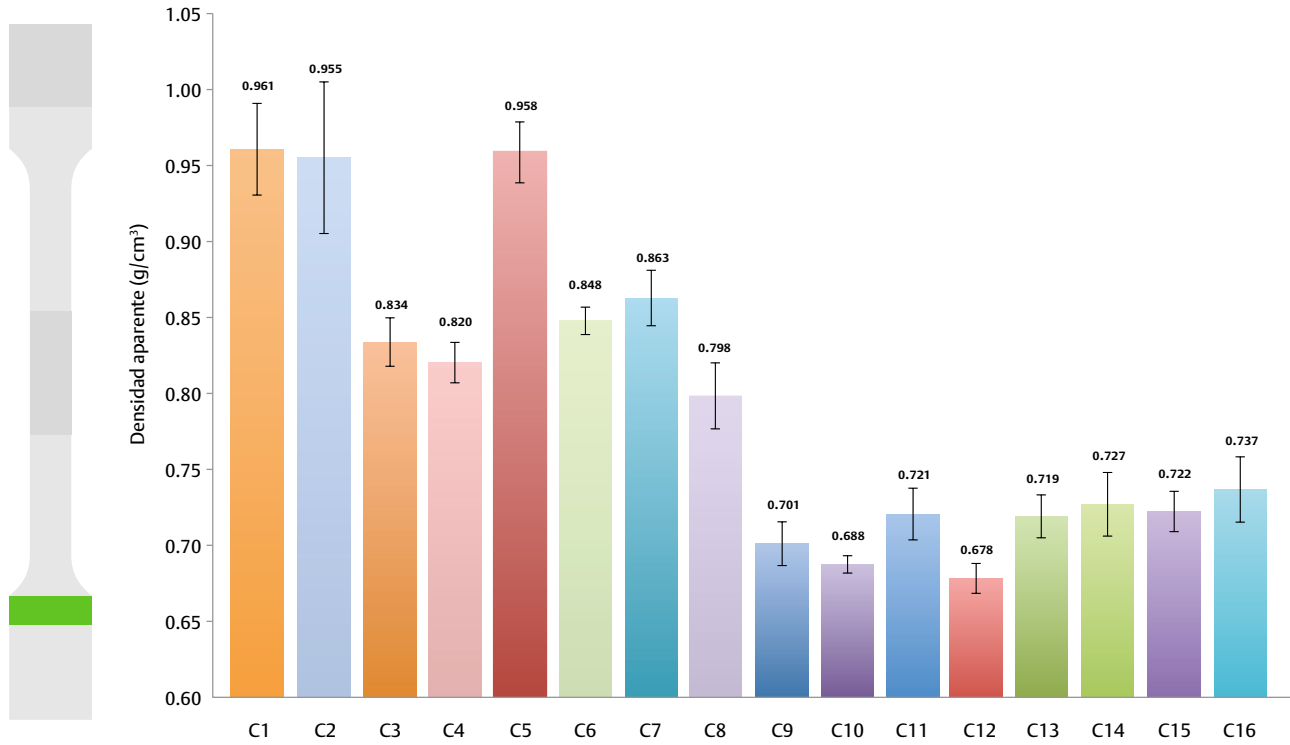


Figura 4.3. Densidad aparente de la zona 3 (zona inferior).

Tabla 4.2.

Comparativa por condición de las densidades en las 3 zonas estudiadas.

| Condición | AEQ % | T _{molde} (°C) | Temp. Fund. (°C) | Vel _{iny} (cm ³ /s) | zona 1 (g/cm ³) | zona 2 (g/cm ³) | zona 3 (g/cm ³) |
|-----------|-------|-------------------------|------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| C1 | 0.6 | 80 | 220 | 12 | 1.009 | 0.980 | 0.961 |
| C2 | 0.6 | 80 | 260 | 12 | 1.010 | 0.972 | 0.955 |
| C3 | 0.6 | 80 | 260 | 34 | 0.989 | 0.955 | 0.834 |
| C4 | 0.6 | 80 | 220 | 34 | 1.000 | 0.955 | 0.820 |
| C5 | 0.6 | 20 | 220 | 34 | 1.010 | 0.987 | 0.958 |
| C6 | 0.6 | 20 | 260 | 34 | 1.007 | 0.956 | 0.848 |
| C7 | 0.6 | 20 | 220 | 12 | 1.005 | 0.973 | 0.863 |
| C8 | 0.6 | 20 | 260 | 12 | 1.006 | 0.945 | 0.798 |
| C9 | 2.5 | 80 | 260 | 12 | 0.912 | 0.843 | 0.701 |
| C10 | 2.5 | 80 | 260 | 34 | 0.932 | 0.862 | 0.688 |
| C11 | 2.5 | 80 | 220 | 12 | 0.988 | 0.948 | 0.721 |
| C12 | 2.5 | 80 | 220 | 34 | 0.975 | 0.922 | 0.678 |
| C13 | 2.5 | 20 | 260 | 34 | 0.957 | 0.863 | 0.719 |
| C14 | 2.5 | 20 | 220 | 34 | 0.991 | 0.946 | 0.727 |
| C15 | 2.5 | 20 | 220 | 12 | 0.993 | 0.952 | 0.722 |
| C16 | 2.5 | 20 | 260 | 12 | 0.988 | 0.885 | 0.737 |

4.1.2. Ensayos de tracción probetas halterio SAN

A partir de las curvas de tensión-deformación se evaluaron, entre otros, el módulo de Young (E), la tensión a rotura (σ_b), y la deformación a rotura (ϵ_b). En todas las condiciones ensayadas se observó un comportamiento frágil, como es característico del material. En la tabla 4.3 se presentan los resultados de las tensiones de rotura, módulo y módulo específico, que se obtiene dividiendo el valor experimental entre la densidad. Para el cálculo del módulo específico que se presenta en la tabla, se tomaron los valores de las densidades de las secciones intermedias correspondientes a cada condición de proceso.

Tabla 4.3.

Comparativa por condición de las propiedades mecánicas estudiadas.

| Condición | AEQ % | T _{molde} (°C) | Temp. Fund. (°C) | Vel _{iny} (cm ³ /s) | E (MPa) | E específico (MPa) | σ_b (MPa) |
|-----------|----------|----------------------------|---------------------|--|------------|-----------------------|---------------------|
| C1 | 0.6 | 80 | 220 | 12 | 1462 | 1492 | 66.6 |
| C2 | 0.6 | 80 | 260 | 12 | 1397 | 1437 | 64.0 |
| C3 | 0.6 | 80 | 260 | 34 | 1368 | 1433 | 62.6 |
| C4 | 0.6 | 80 | 220 | 34 | 1404 | 1470 | 66.0 |
| C5 | 0.6 | 20 | 220 | 34 | 1493 | 1513 | 64.9 |
| C6 | 0.6 | 20 | 260 | 34 | 1375 | 1438 | 61.9 |
| C7 | 0.6 | 20 | 220 | 12 | 1462 | 1502 | 65.6 |
| C8 | 0.6 | 20 | 260 | 12 | 1228 | 1299 | 59.7 |
| C9 | 2.5 | 80 | 260 | 12 | 1186 | 1406 | 52.9 |
| C10 | 2.5 | 80 | 260 | 34 | 1164 | 1350 | 54.3 |
| C11 | 2.5 | 80 | 220 | 12 | 1321 | 1394 | 57.7 |
| C12 | 2.5 | 80 | 220 | 34 | 1226 | 1330 | 51.5 |
| C13 | 2.5 | 20 | 260 | 34 | 1261 | 1462 | 55.7 |
| C14 | 2.5 | 20 | 220 | 34 | 1312 | 1387 | 55.3 |
| C15 | 2.5 | 20 | 220 | 12 | 1296 | 1362 | 56.9 |
| C16 | 2.5 | 20 | 260 | 12 | 1264 | 1429 | 52.4 |

La pieza con registro de mayor módulo elástico, 1493 MPa, corresponde a las condiciones de procesamiento más bajas en todas las variables excepto en la velocidad, de 34 cm³/s (condición 5 de la tabla 4.3), mientras que la de menor módulo, 1164 MPa, correspondió a las de las condiciones de procesamiento más altas (condición 10 de la tabla 4.3). Dichas probetas fracturaron a 64.9 y 54.3 MPa respectivamente. Sin embargo las condiciones con registro de mayor resistencia a rotura corresponden a la probeta inyectada con las condiciones bajas, excepto la temperatura del molde (80° C), siendo esta de 66.6 MPa, con una deformación de 0.055 mm/mm (primera condición de la tabla 4.3). La pieza más débil corresponde a altas condiciones de proceso pero baja temperatura de fundido (condición 12) rompiéndose a 51.5 MPa con una deformación de 0.0483 mm/mm. En cuanto a las piezas llenas, la muestra de las condiciones de baja tempera-

tura de molde con altas condiciones de proceso (condición 13) fue la que tuvo mejor desempeño, soportando una fuerza de 55.7 MPa hasta rotura, con una deformación de 0.0529 mm/mm.

En la figura 4.4 se muestran las curvas tensión/deformación de los ensayos con las probetas de mayor y menor resistencia a rotura comparadas con la pieza espumada llena con mayor resistencia (la condición 13) referidas en la tabla 4.3. Estos resultados se cotejan con los resultados del análisis de la morfología celular, y en lo particular con el espesor de la estructura piel/núcleo.

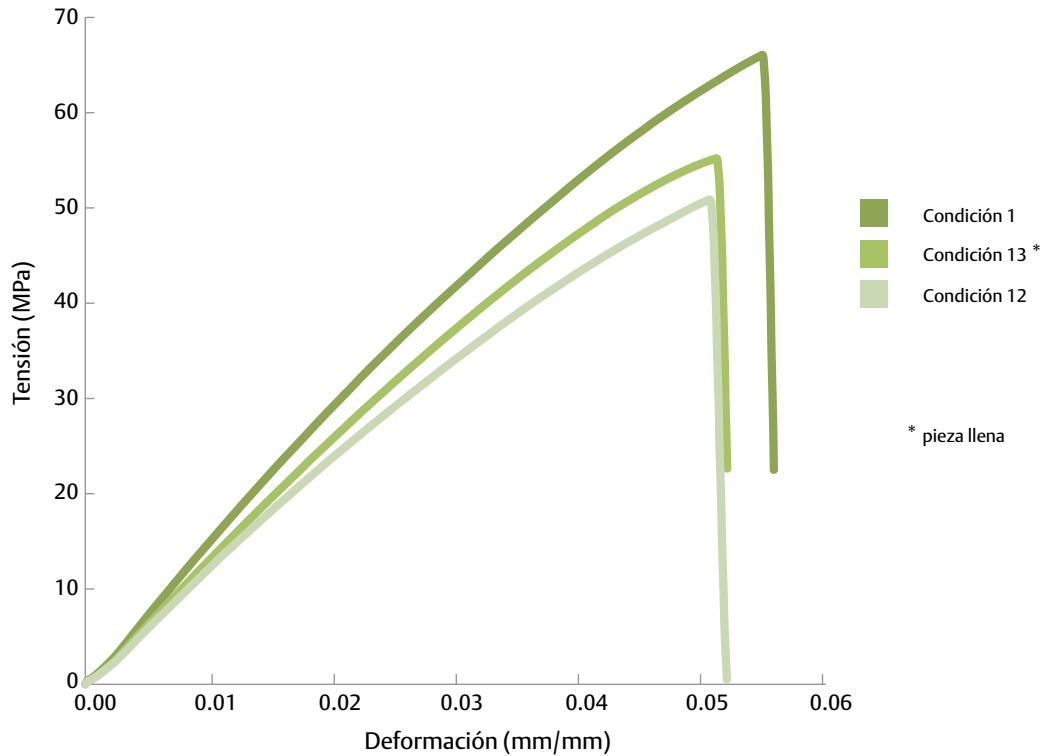


Figura 4.4. Gráfica comparativa de curvas tensión-deformación de los valores extremos de las probetas tipo halterio inyectadas de SAN junto con el valor más alto de las probetas llenas.

Esto implica que para maximizar la resistencia a la rotura, se debe trabajar con menor porcentaje de espumante químico, en combinación con una temperatura del molde baja. También influye, aunque en menor medida, la interacción del bajo espumante químico con una baja temperatura de fundido. Al igual que la respuesta de la densidad, se observa que para este efecto, el factor velocidad de inyección no es significativo.

En lo referente al módulo específico, se observa que el valor más alto corresponde a la muestra obtenida con las condiciones más bajas de proceso exceptuando la velocidad de inyección, que fue de $34 \text{ cm}^3/\text{s}$. En cuanto al registro más alto de módulo específico de las condiciones con mayor porcentaje de espumante químico, se observa que corresponde a la pieza llena obtenida con las condiciones de baja temperatura de molde (20°C), alta temperatura de fundido (260°C) y alta velocidad de inyección ($34 \text{ cm}^3/\text{s}$). Es lógico que a bajas concentraciones de agente espumante químico se den mayores respuestas del módulo dado que hay una mayor cantidad de material y consecuentemente una menor cantidad de huecos o celdas.

4.1.3. Análisis morfológico de imágenes de probetas halterio

Bajo la lupa se observa que, si bien se distingue una estructura piel/núcleo bien definida, hay mayor compactación del material en las paredes de la probeta en el sentido longitudinal, siendo comparativamente más delgada que en el sentido transversal. Esto es atribuible a que el material fundido se acumula en un espacio de menor dimensión durante el llenado en el sentido transversal. También se observa un patrón elíptico de flujo del material espumado en la mayoría de las piezas. Este patrón se debe a que en este punto la geometría de la probeta se vuelve angosta respecto a la entrada.

El núcleo concentra las celdas de mayor tamaño, y la heterogeneidad dependerá de la viscosidad del material fundido. Esto es, si el material es menos viscoso, las celdas tienden a fusionarse dado que la resistencia del fundido del SAN es baja para contener la expansión celular.

Las piezas con morfología celular más homogénea se lograron con las condiciones de proceso con % AEQ 2.5, temperatura de molde 20 °C, temperatura de fundido 260°C, y velocidad de inyección de 34 cm³/s (Figura 4.5), la condición 13 de la tabla 4.1.

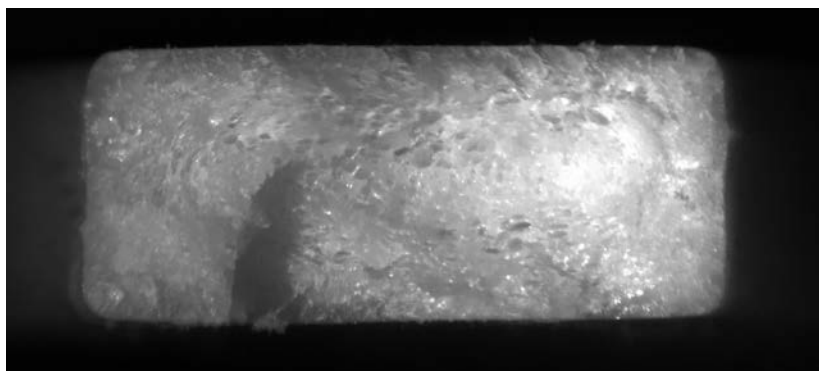


Figura 4.5. Micrografía óptica de la sección de la probeta de las condiciones de proceso: % AEQ 2.5, $T_{\text{molde}} 20\text{ °C}$, Temp. Fund. 260°C, $Vel_{\text{iny}} 34\text{ cm}^3/\text{s}$. Se observa el patrón elíptico del flujo fuente.

Estas probetas presentan una estructura de celdas más pequeña y con una distribución marcada en torno al patrón elíptico ya mencionado. No presenta grandes cavidades interiores como las que se observan en las probetas de las condiciones altas de proceso y las condiciones de baja temperatura de molde (20°C) y velocidad de inyección (12 cm³/s), que se muestran en la figura 4.6. Se observan estructuras de celdas cerradas, en donde la fase polimérica es continua y la fase gaseosa es discontinua.

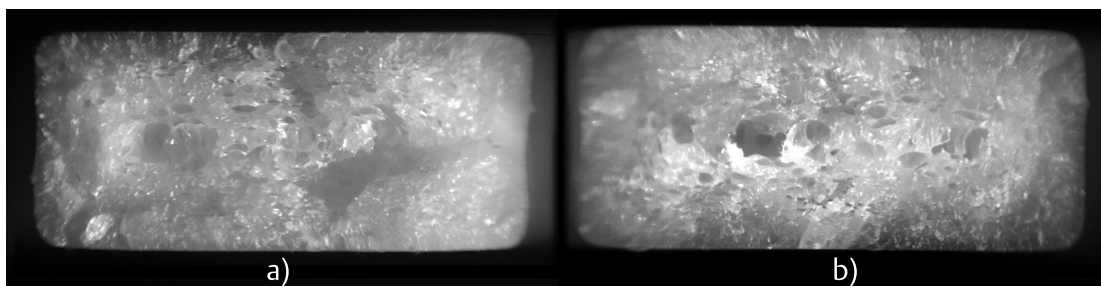


Figura 4.6. Micrografías ópticas de las secciones de probetas halterio obtenidas: a) con las condiciones altas de proceso y; b) con las condiciones: % AEQ 2.5, $T_{\text{molde}} 20\text{ °C}$, Temp. Fund. 260°C, $Vel_{\text{iny}} 12\text{ cm}^3/\text{s}$. En esta última imagen se observan celdas de tamaño homogéneo acompañadas de grandes cavidades.

En lo que se refiere a las piezas de menor concentración de espumante químico (0.6%), se observan menores cantidades de celdas y distribuciones poco homogéneas de las mismas. Las piezas inyectadas bajo las condiciones 4, 8 y 2 son las que presentan mayor regularidad de morfología celular dentro de este grupo. Las celdas de estas dos condiciones presentan tamaño y forma homogéneos entre sí pero su distribución no logra generar una estructura celular regular (figura 4.7).

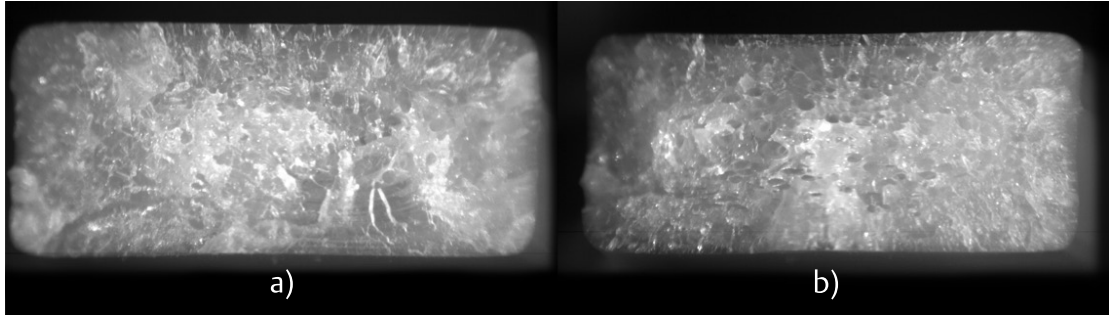


Figura 4.7. Micrografías ópticas de las secciones de probetas halterio obtenidas con 0.6 % de AEQ y condiciones de procesos opuestas: a) T_{molde} a 80°C , Temp. Fund. a 200°C y Vel_{iny} $34\text{ cm}^3/\text{s}$; b) T_{molde} a 20°C , Temp. Fund 260°C , y Vel_{iny} de $12\text{ cm}^3/\text{s}$.

En función de los resultados obtenidos en los ensayos de tracción, se seleccionaron las probetas con las condiciones 7, 10 (las condiciones más extremas de proceso), y las condiciones 4, 5, 9, 13, 15 y 16 de la tabla 4.3 para estudiar su morfología con microscopía electrónica de barrido. Las imágenes obtenidas revelan con mayor claridad la estructura piel/núcleo.

Utilizando un modelo esférico de celda, se calculó el diámetro celda a partir del tamaño promedio obtenido. Se observa que las probetas con pieles más gruesas corresponden a aquellas con menor cantidad de espumante químico. Sin embargo la diferencia de espesor de piel más delgada de este grupo, correspondiente a las condiciones bajas de procesamiento (condición 7), es muy pequeña respecto a la probeta con piel más gruesa del grupo de mayor concentración de espumante químico (condición 13).

En la figura 4.8 se muestran las probetas de ambas condiciones. Se aprecia claramente que el molde frío produce paredes más gruesas.

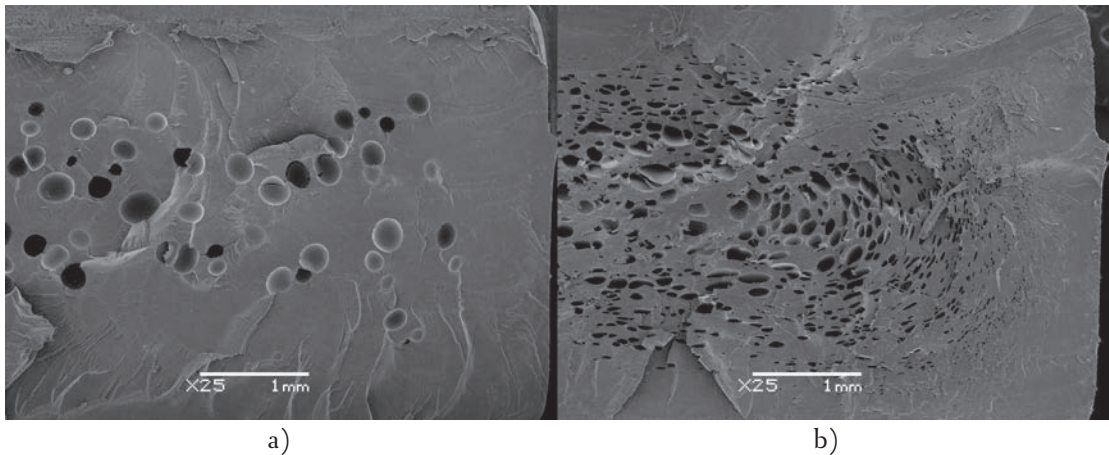


Figura 4.8. Micrografías SEM de las secciones transversales de las probetas: a) de las condiciones de proceso bajas; b) condiciones de proceso altas excepto la temperatura de molde a 20°C .

Estas dos probetas presentan grandes diferencias en la morfología celular. Las celdas de menor tamaño de la probeta obtenida con las condiciones de proceso más bajas tienen un diámetro promedio de $150\ \mu\text{m}$ y la de mayor tamaño es de $365\ \mu\text{m}$ (figura 4.8a). Dicha probeta tiene una distribución de 52 celdas en una superficie de $20\ \text{mm}^2$. La suma total del área espumada es de $1.03\ \text{mm}^2$, apenas del 5% de la sección. La forma de las celdas es redonda en comparación con las probetas con mayores cantidades, cuyas formas son elípticas e irregulares además de presentar grandes diferencias de tamaño entre las mayores y las más pequeñas.

Por su parte, la probeta de menor densidad, obtenida con altas condiciones de proceso y baja velocidad ($12\ \text{cm}^3/\text{s}$), presenta una mayor cantidad de celdas y mayores diferencias en tamaño, entre $12\ \mu\text{m}$ y $590\ \mu\text{m}$ (figura 4.9b).

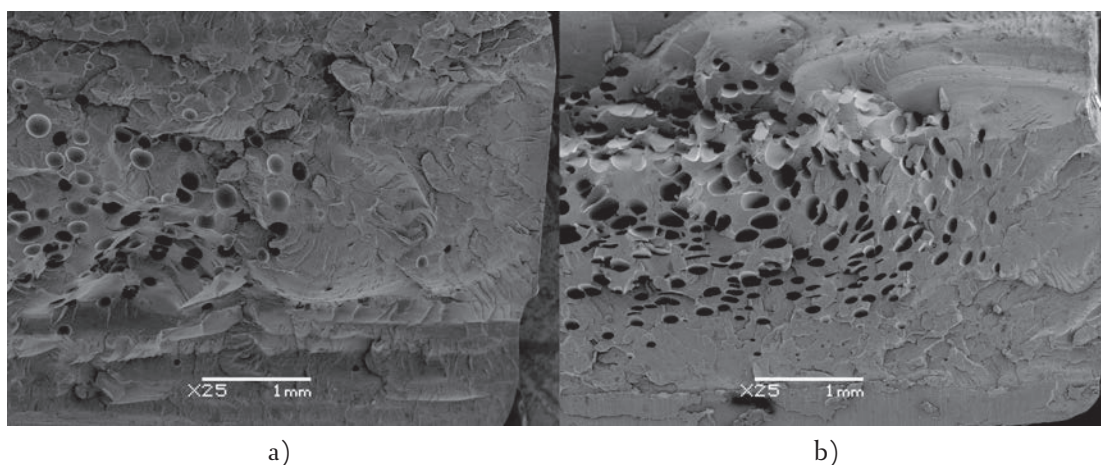


Figura 4.9. Micrografías SEM de las secciones transversales de las probetas obtenidas en condiciones opuestas: a) %AEQ 0.6, T_{molde} a 80°C , Temp. Fund. a 200°C y Vel_{iny} $34\ \text{cm}^3/\text{s}$; y b) %AEQ 2.5, T_{molde} a 20°C , Temp. Fund. a 260°C y Vel_{iny} a $12\ \text{cm}^3/\text{s}$.

La piel más gruesa ($2.22\ \text{mm}$) se encontró en las condiciones de bajo % de AEQ, temperatura de molde de 80°C , temperatura de fundido a 220°C y la velocidad de inyección de $12\ \text{cm}^3/\text{s}$, con un espesor de $2.22\ \text{mm}$. Estas condiciones permitieron inyectar la probeta con mayor resistencia a rotura ($66\ \text{MPa}$) y módulos más altos. La piel más delgada corresponde a las condiciones de bajo porcentaje de agente espumante, alta temperatura de molde, baja temperatura de fundido y alta velocidad de inyección, con una dimensión de $0.65\ \text{mm}$. De acuerdo con los trabajos de Barzegari [2009] y de Müller y Ehrenstein [2005], los agentes espumantes químicos producen pieles de mayor espesor. Por otro lado, se observa que una elevada temperatura de molde produce pieles más delgadas, ya que el enfriamiento es más lento, lo que concuerda con lo reportado por Spörrer [2007], Finnis [2008] y Tovar, *et al.* [2008].

El espesor de la piel está asociado a las propiedades mecánicas, esto es, a mayor espesor, mayor resistencia a tracción y viceversa. En la figura 4.10 se muestran las probetas con mayor y menor resistencia a la rotura (la de bajo porcentaje de AEQ, alta temperatura de molde, baja temperatura de fundido y alta velocidad de inyección y la de altas condiciones de proceso y baja velocidad de inyección). Se aprecia con claridad la diferencia entre los espesores de piel entre ambas condiciones de proceso.

La probeta de mayor fragilidad (figura 4.10b), obtenida con las condiciones altas de proceso y baja velocidad de inyección ($12 \text{ cm}^3/\text{s}$), no presentó la piel más delgada pero su mayor fragilidad se puede atribuir a la poca uniformidad de su estructura celular, en la que se aprecian grandes cavidades con paredes celulares muy delgadas. Se puede argumentar que a pesar de la gruesa piel, esta morfología celular responde a la baja viscosidad del material, que al oponer menor resistencia a la fuerza expansiva de las burbujas y con el avance del flujo fuente, favorece la coalescencia de las celdas. Las delgadas paredes celulares en el núcleo de la probeta evidencian esta situación en el interior del material fundido. Por otro lado, la probeta con piel más delgada, condiciones altas de proceso, presenta una morfología celular más regular, también con celdas de tamaños muy diversos, entre los $420 \mu\text{m}$ y los $16 \mu\text{m}$, pero con paredes celulares más gruesas.

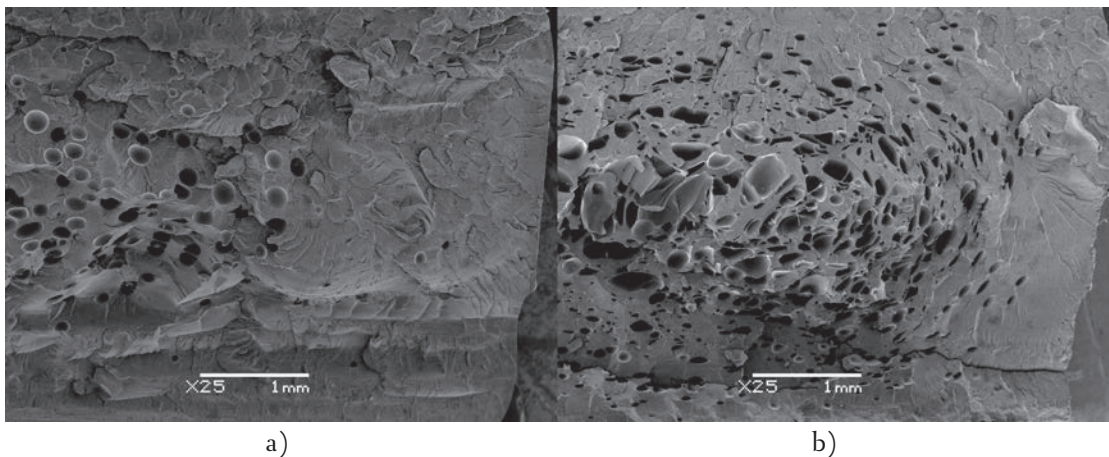


Figura 4.10. Micrografías SEM de las Secciones transversales de las probetas obtenidas en condiciones opuestas: a) %AEQ 0.6, T_{molde} a 80°C , Temp. Fund. a 200°C y Vel_{iny} $34 \text{ cm}^3/\text{s}$; y b) %AEQ 2.5, T_{molde} a 80°C , Temp. Fund. a 260°C y Vel_{iny} $12 \text{ cm}^3/\text{s}$.

En la tabla 4.4 se presentan las cuantificaciones de las estructuras piel/núcleo ordenadas por condición de proceso analizadas y sus respectivas respuestas mecánicas asociadas a la morfología celular estudiada. En esta tabla las condiciones estudiadas están ordenadas de mayor a menor resistencia a la rotura. Se observa que las condiciones de mayor resistencia a la rotura son aquellas con menor grado de espumación, lo cual es de esperarse. Sin embargo, también se observa que aquellas con mayor grado de espumación presentan grandes diferencias entre sí.

A partir de la tabla 4.4 se pueden observar dos tendencias agrupadas en torno a los porcentajes de espumante químico. En primera instancia se observa que para una baja concentración de agente espumante, a baja temperatura del fundido se obtienen valores de módulo altos y tensiones de rotura similares, siendo menos significativas la temperatura de molde y la velocidad de inyección. Por otro lado, en torno a las piezas obtenidas con alto porcentaje de agente espumante químico, las piezas con mayor registro de tensión de rotura se obtuvieron con temperaturas bajas de molde, aunque los módulos específicos mayores se obtuvieron en condiciones de alta temperatura de fundido.

Tabla 4.4. Propiedades respecto a espesores de piel y poblaciones de celdas por condición de proceso observada.

| Condición | AEQ % | T_{molde} (°C) | Temp. Fund. (°C) | Vel_{iny} (cm ³ /s) | E (MPa) | E específico (MPa) | σ_b (MPa) | Espesor de piel (mm) | Piel % | Núcleo % | N_0 (celdas/cm ³) | Tamaño promedio (μm) | Superficie de celdas (mm ²) |
|-----------|----------|----------------------------|---------------------|--|--------------|----------------------------|---------------------|----------------------------|-----------|-------------|------------------------------------|---|---|
| C1 | 0.6 | 20 | 220 | 12 | 1462 | 1492 | 65.6 | 0.8 | 15 | 85 | 5.5×10^3 | 155 | 1.1 |
| C4 | 0.6 | 80 | 220 | 34 | 1404 | 1470 | 66.0 | 2.2 | 42 | 58 | 1.9×10^2 | 101 | 1.0 |
| C5 | 0.6 | 20 | 220 | 34 | 1493 | 1513 | 65.0 | 1.4 | 26 | 74 | 4.1×10^2 | 152 | 0.2 |
| C9 | 2.5 | 80 | 260 | 12 | 1186 | 1406 | 52.9 | 0.6 | 11 | 89 | 3.6×10^5 | 59 | 2.3 |
| C10 | 2.5 | 80 | 260 | 34 | 1164 | 1350 | 54.3 | 0.3 | 6 | 94 | 2.5×10^6 | 38 | 3.4 |
| C13 | 2.5 | 20 | 260 | 34 | 1261 | 1462 | 55.7 | 0.7 | 13 | 87 | 1.5×10^6 | 32 | 1.8 |
| C15 | 2.5 | 20 | 220 | 12 | 1296 | 1362 | 56.9 | 0.7 | 13 | 87 | 1.5×10^4 | 98 | 0.8 |
| C16 | 2.5 | 20 | 260 | 12 | 1264 | 1429 | 52.4 | 0.7 | 13 | 87 | 7.8×10^4 | 91 | 2.0 |

4.2. Espumación física de placas cuadradas de 5 mm de EPBC

Para el estudio de espumación física de placas cuadradas de EPBC, se utilizaron tres velocidades de inyección (70-90-110 cm^3/s) dado el criterio de que en Mucell® se necesitan velocidades elevadas para nuclear grandes cantidades de celdas y crear una rápida y fuerte caída de presión, observándose que todas las velocidades producen estructuras muy parecidas en el fondo de la cavidad. Se tomó la velocidad intermedia para efectuar variaciones en la temperatura de molde, observándose cambios poco significativos en las estructuras celulares, se optó por tener la temperatura a 40°C (ya que a 60°C supone un ciclo muy largo) y con esta temperatura fija, se efectuaron variaciones en el volumen de dosificación. Con los volúmenes de dosificación empleados se lograron reducciones de peso de 5, 10 y 15%.

4.2.1. Estudio de la densidad aparente

Se observó que el valor medio de densidades aparentes aumenta conforme aumenta el volumen de dosificación. En la figura 4.11 se muestra esquemáticamente la distribución de las muestras obtenidas de la placa, en donde los tonos más oscuros indican áreas con mayor densidad.

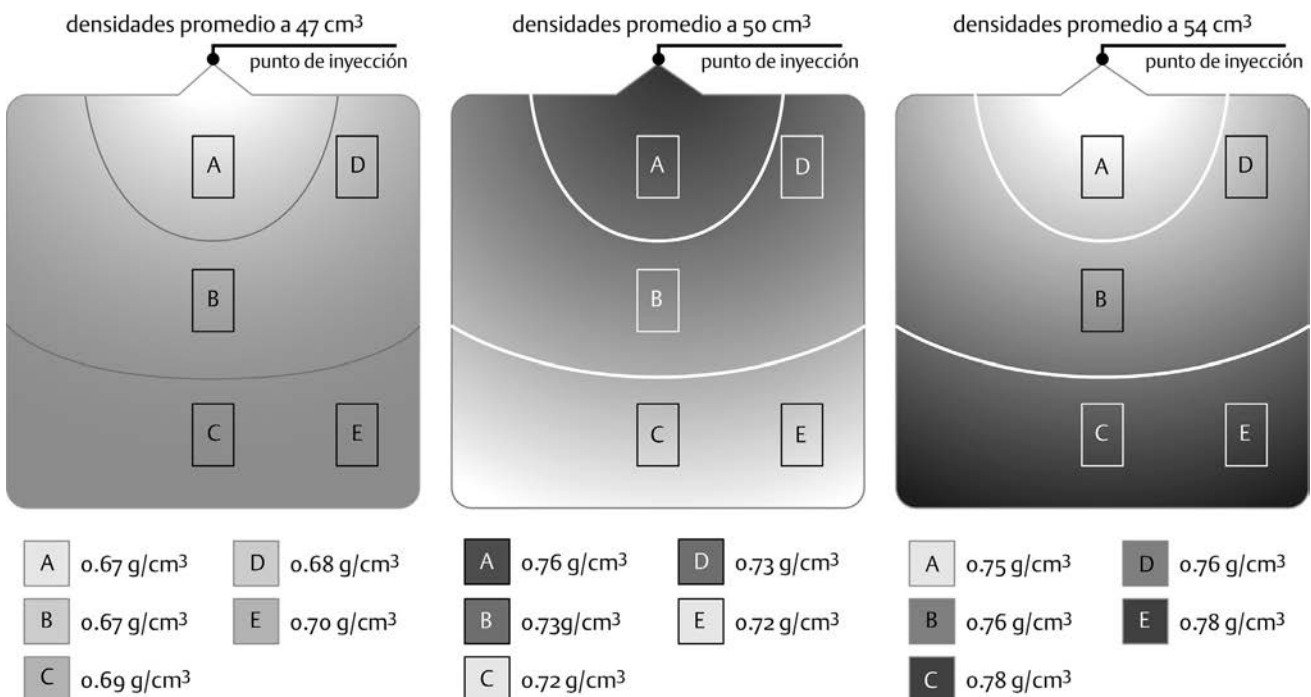


Figura 4.11. Esquema de distribución de las muestras del estudio de la densidad aparente. Los valores indicados son los promedios obtenidos en esa condición de proceso.

Se puede observar con claridad que la distribución de la densidad está determinada por el flujo fuente en el interior de la cavidad. Las muestras cercanas al punto de inyección mostraron valores menores de densidad aparente con volúmenes de inyección de 47 y 54 cm^3 , pero se observa una tendencia inversa con el volumen de 50 cm^3 .

Con este volumen de dosificación, los valores de la densidad aparente en las secciones más cercanas al punto de inyección son ligeramente mayores que en el resto de la probeta. En cualquier caso, la tendencia en las probetas es un aumento de la densidad aparente con el incremento de la dosificación. En cuanto al volumen de dosificación de 54 cm^3 , la distribución de los valores estimados es similar a la del volumen de 47 cm^3 , aunque las diferencias de las secciones entre sí sean atribuibles a la baja solubilidad del N_2 en el EPBC y que además hay una menor cantidad de gas por unidad de volumen, resultando en una disolución poco homogénea del N_2 .

En cuanto a la fracción volumétrica de huecos, la tendencia indica que hay más huecos en las secciones cercanas al punto de inyección aunque el efecto de cada parámetro estudiado no es uniforme. Tales diferencias se examinan en los apartados siguientes, asociando los valores a los estudios de la morfología celular.

4.2.2. Estudio de los efectos de los parámetros de inyección en la morfología celular y la fracción volumétrica de huecos

Las imágenes obtenidas por SEM presentan una estructura piel/núcleo, tipo sándwich, como se observa en la figura 4.12. Como una característica general, las pieles no tienen celdas. Contrario a lo que se ha reportado en los polímeros amorfos, el espesor de la piel no disminuye significativamente en dirección del flujo fuente [Huang, 2008], siendo esto atribuible a la corta distancia de flujo dentro del molde. En cuanto a la estructura celular, la sección más lejana al punto de inyección (la sección C) muestra una estructura de celdas comparativamente más pequeñas respecto a las de las otras dos secciones (A y B).

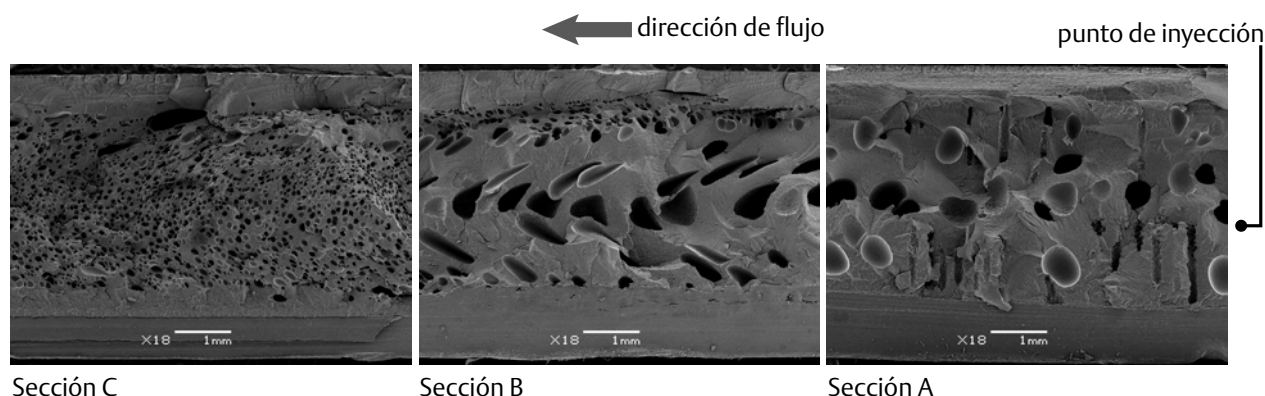


Figura 4.12. Micrografías SEM de una muestra espumada de EPBC. Condiciones de procesamiento: $T_{\text{molde}} = 10^\circ\text{C}$; $Vel_{\text{iny}} = 90 \text{ cm}^3/\text{s}$; $Vol = 50 \text{ cm}^3$.

Se observa un aumento notable en el tamaño de celda en la sección intermedia de la probeta (sección B) además de presentar formas alargadas y en algunos casos distorsionadas, esto debido a la fuerza del flujo fuente en el interior de la cavidad.

También se observan en esta misma sección celdas más pequeñas y menos alargadas en torno a la piel. La forma y tamaño de las celdas depende de las condiciones de proceso. A velocidades de inyección más elevadas la fuerza de cizalla puede llegar a deformar las celdas pequeñas cercanas a la piel mientras que las que se localizan en la

porción central pueden tener menores tamaños. Esta morfología puede ser atribuible a las elevadas temperaturas dentro de esta sección, que permite la expansión celular en zonas menos viscosas por efecto del calor localizado el centro, mientras que el menor gradiente de temperaturas en las paredes frías del molde permite la formación de la piel sólida, inhibiendo la formación de celdas en ese sitio.

Las secciones más cercanas al punto de inyección (sección A) muestran una distribución celular diferente pero constante en las condiciones de procesamiento estudiadas. Se observan dos tipos de celda: 1) una celda casi redonda y poco distorsionada y; 2) una fina celda alargada perpendicularmente al flujo fuente. Si bien la forma esférica de celda es común y corresponde a lo esperado, la celda perpendicular puede estar asociada a la fase cristalina del copolímero. Se ha identificado que la formación de cristales en los polímeros semicristalinos actúa como sitios de nucleación de celdas [Reignier, *et al.*, 2006]. Cuando la expansión celular se efectúa en el interior de la cavidad después del cierre de la boquilla de inyección, ya no hay fuerza de flujo que distorsione o empuje las celdas en expansión hacia el fondo de la cavidad. En este punto, el polímero permanece “estático” dentro de la cavidad por un periodo de 60 s, lo que hace que la celda crezca o “flamee” desde las zonas de nucleación hacia el interior del polímero menos viscoso en el centro de la cavidad.

4.2.2.1. Efecto de la velocidad de inyección

En la figura 4.13 se presenta el efecto que las variaciones de la velocidad de inyección tienen sobre la morfología celular. Como tendencia general, el tamaño de la celda en apariencia disminuye con el aumento de la velocidad de inyección pero en lo referente al núcleo no hay una tendencia clara.

Como se mencionó líneas arriba, en la sección B se pueden observar celdas delgadas, alargadas y anguladas. A velocidades de inyección más bajas también se observa que celdas más grandes se agrupan en la parte posterior de esta sección (la más cercana al punto de inyección) y a medida que aumenta la velocidad de inyección, se observa que estas cavidades más grandes se desplazan hacia la parte media de la pieza. Esto quiere decir que se genera mayor inercia y esta empuja las celdas de mayor tamaño hacia la sección intermedia de la cavidad del molde. A la velocidad de 110 cm³/s se observa que disminuye el tamaño de celda. En la sección C también se observa el mismo patrón de celdas delgadas y alargadas junto con las celdas elípticas deformadas por el flujo fuente. Cabe mencionar que en la sección C, donde se localizan las estructuras celulares más finas, también se observan grandes burbujas “inclinadas”, orientadas por la fuerza del flujo fuente. Esta morfología combinada es atribuible a la baja viscosidad inicial del polímero, la cual favorece la coalescencia de las celdas.

Las fracciones de huecos calculadas en general son mayores con las velocidades de inyección más altas, exceptuando en la sección C, donde las diferencias son despreciables.

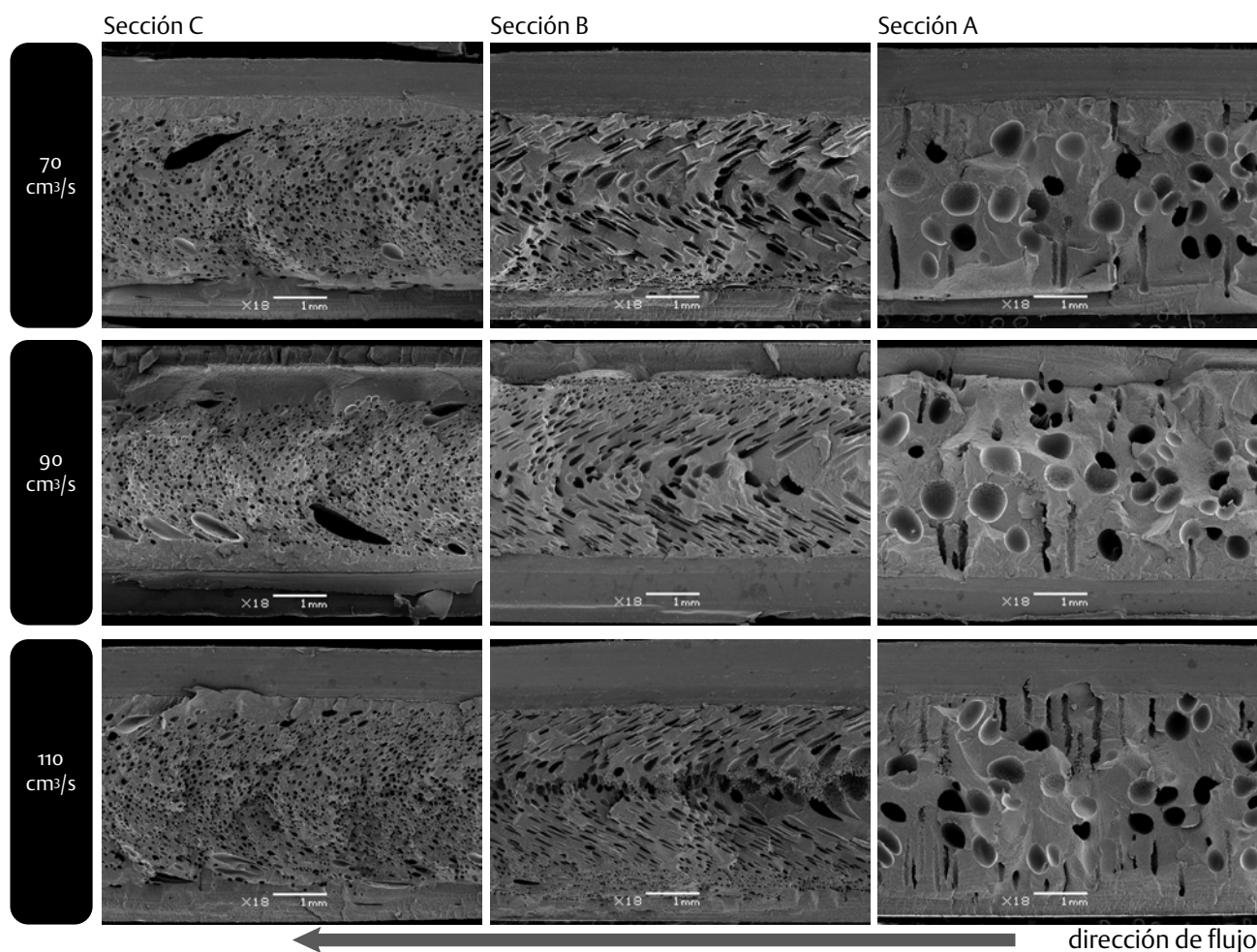


Figura 4.13. Micrografías SEM de las estructuras celulares mostrando el efecto de la velocidad de inyección. Los parámetros constantes de procesamiento fueron: $T_{molde} = 40^{\circ}C$, $Vol = 50\text{ cm}^3$.

En la tabla 4.5 se muestra el efecto que tiene la velocidad de inyección sobre la estructura celular, mientras que se mantiene constante la temperatura de molde a $40^{\circ}C$ y el volumen de dosificación a 50 cm^3 .

Tabla 4.5.

Efecto de la velocidad de inyección en la estructura celular. Parámetro constantes de proceso: $T_{molde} = 40^{\circ}C$, $Vol = 50\text{ cm}^3$.

| Vel_{iny} (cm^3/s) | Sección | ρ aparente (g/cm^3) | N_0 (celdas/ cm^3) | Tamaño promedio (μm) | Núcleo (%) | F_h |
|---|---------|---|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------|-------|
| 70 | A | 0.760 | 2.7×10^3 | 408 | 80 | 0.182 |
| | B | 0.717 | 2.3×10^5 | 137 | 72 | 0.229 |
| | C | 0.724 | 1.8×10^6 | 68 | 62 | 0.221 |
| 90 | A | 0.762 | 4.2×10^3 | 379 | 75 | 0.181 |
| | B | 0.730 | 2.1×10^5 | 124 | 67 | 0.215 |
| | C | 0.724 | 1.8×10^6 | 57 | 57 | 0.222 |
| 110 | A | 0.718 | 6.5×10^3 | 322 | 78 | 0.228 |
| | B | 0.690 | 2.7×10^6 | 83 | 78 | 0.260 |
| | C | 0.734 | 1.9×10^6 | 61 | 64 | 0.211 |

Conforme aumenta la velocidad de inyección se observan ligeras diferencias en la estructura del núcleo de la pieza así como en el tamaño promedio de celda. Por su parte, las secciones cercanas al punto de inyección tienen núcleos más grandes y pieles más delgadas. También se observa que las fracciones de huecos en las secciones cercanas al punto de inyección tienen valores menores respecto a las alejadas del punto de inyección. Esto tiene sentido dado que es la sección con menor cantidad de espuma dentro de la pieza inyectada. En la tabla 4.5 no se aprecia con claridad el efecto de la velocidad de inyección en la densidad aparente ni tampoco se infiere una correlación entre la densidad celular y el porcentaje de núcleo. Por otro lado, sí se observa un efecto de la velocidad de inyección sobre el tamaño promedio de celda, sobre todo en las secciones cercanas al punto de inyección. A pesar de ello, sin importar la velocidad de inyección, el tamaño de celda promedio en la sección más lejana de la cavidad es más uniforme, y es más pequeño que en las secciones cercanas al punto de inyección.

4.2.2.2. Efecto del volumen de dosificación

En la figura 4.14 se muestra una matriz comparativa de imágenes obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido de piezas inyectadas con temperatura de molde y velocidad de inyección constantes.

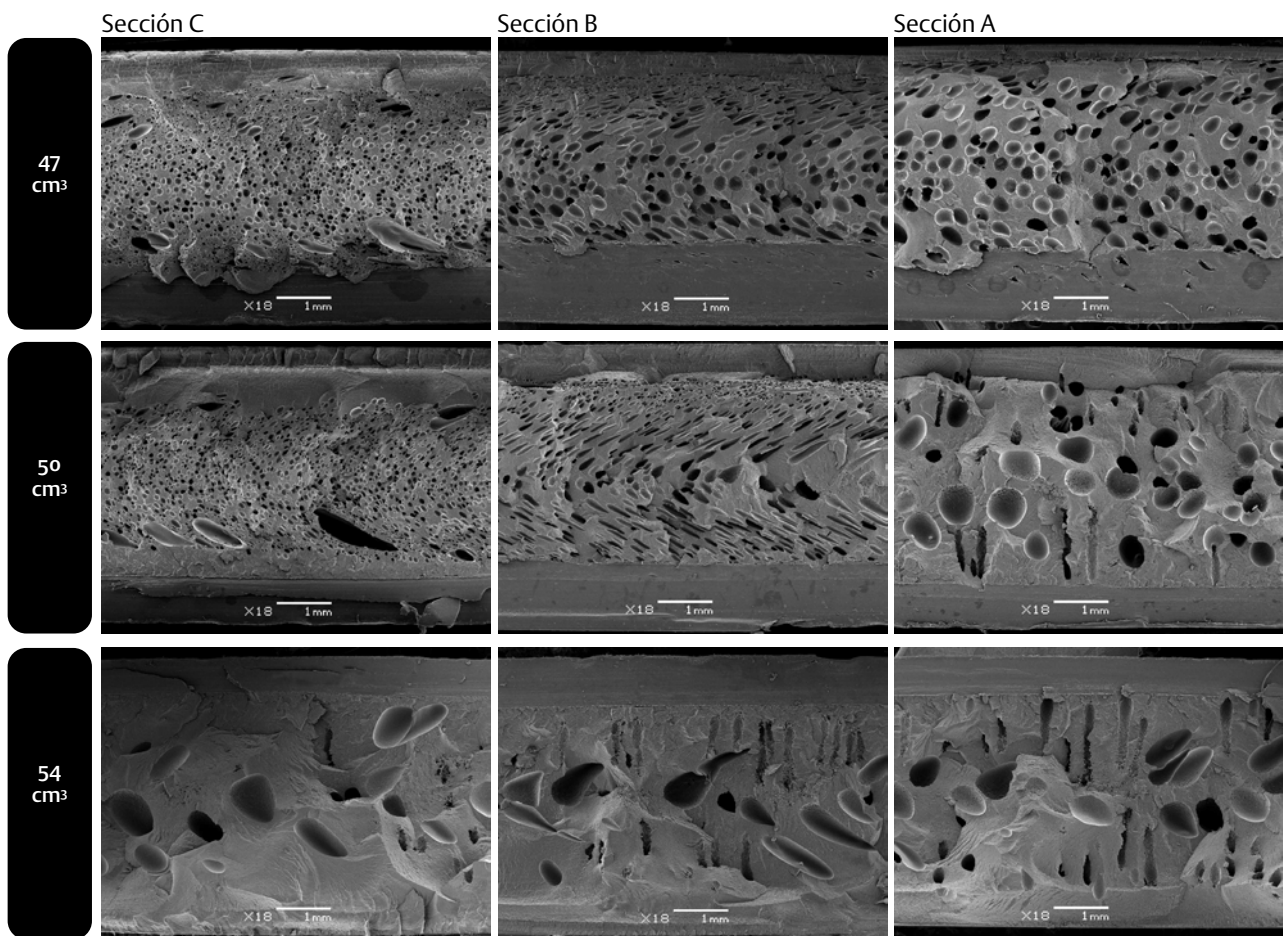


Figura 4.14. Micrografías SEM de a estructuras celulares mostrando el efecto del volumen de dosificación en la estructura celular. Parámetros constantes de proceso: $T_{molde} = 40^{\circ}\text{C}$, $Vel_{iny} = 90 \text{ cm}^3/\text{s}$.

A pesar de que las estructuras celulares más finas se localizan al final de la cavidad (sección C), las piezas inyectadas con el volumen de dosificación de 47 cm³ presentan celdas comparativamente más pequeñas en las secciones A y B respecto a otras inyectadas con volúmenes de dosificación mayores (50 cm³ y 54 cm³).

También un menor volumen de dosificación produce estructuras celulares más uniformes en las secciones A y C, aunque en la sección B se observan algunas celdas distorsionadas debido a la fuerza del flujo fuente en el fundido, acompañadas de algunas celdas de crecimiento perpendicular a dicho flujo. En el caso de este tipo de celda, éstas han expandido una vez que la boquilla de la inyectora se ha cerrado, interrumpiendo el flujo de material. La nucleación de estas celdas está asociada a la presencia de cristales en la sección B que juegan el papel de sitios de nucleación, y en algunas condiciones, hasta en la sección C. En lo que respecta a las condiciones inyectadas con volumen de dosificación alto, la mezcla de bajo contenido de gas por unidad de volumen de polímero y una poco o nada uniforme dispersión de N₂ en el fundido produjeron estructuras con celdas alargadas y anguladas, así como grandes celdas perpendiculares en todas las secciones.

Todas las secciones de las muestras inyectadas con volumen de 54 cm³ presentan celdas de mayor tamaño y núcleos con menor densidad celular. Como tendencia general, las espumas microcelulares inyectadas a partir de materiales semicristalinos presentan pieles más delgadas, entre un 10-20%, que los materiales amorfos [Xu, 2010] y en este caso tampoco disminuye su espesor en la dirección del flujo fuente. A diferencia de la inyección convencional, en donde las capas de material sólido se van acumulando gradualmente en la pared del molde, formando una capa irregular de piel debido al gradiente térmico de la cavidad, en el proceso de inyección microcelular la estructura piel/núcleo se identifica por la alineación de celdas, que en este caso se forma paralelamente a la pared del molde. El espesor de la cavidad es otro factor que favorece un alineamiento casi paralelo de celdas. En un espacio más angosto, la pared del molde gobierna el gradiente de temperatura, enfriando rápidamente las capas de polímero en las paredes. Cuando la cavidad es más amplia, la acumulación de capas de polímero no disipa el calor, manteniendo las temperaturas más elevadas dentro de la cavidad y consecuentemente permitiendo que las celdas se alineen de forma regular.

La tabla 4.6 muestra la influencia que tiene el volumen de dosificación en la estructura celular. Se puede observar claramente que para lograr mayores densidades celulares y núcleos más grandes se tiene que reducir el volumen de dosificación. También se aprecia que de igual manera disminuye el tamaño promedio de celda con una proporción de más cantidad de gas por unidad de volumen de polímero. Como ya se mencionó en la condición previamente analizada, se observan pieles más gruesas y núcleos más pequeños hacia el fondo de la cavidad del molde. También obtuvieron valores más elevados de fracción volumétrica de huecos inyectando con volumen de dosificación más bajo.

Tabla 4.6.

Efecto del volumen de dosificación en la estructura celular. Parámetros constantes de proceso: $T_{molde} = 40^{\circ}\text{C}$, $Vel_{iny} = 90 \text{ cm}^3/\text{s}$.

| Vol (cm) | Sección | ρ aparente (g/cm ³) | N_0 (celdas/cm ³) | Tamaño promedio (μm) | Núcleo (%) | F_h |
|----------|---------|--------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|------------|-------|
| 47 | A | 0.666 | 9.1×10^4 | 187 | 82 | 0.283 |
| | B | 0.671 | 3.7×10^5 | 129 | 78 | 0.278 |
| | C | 0.691 | 3.4×10^6 | 71 | 67 | 0.257 |
| 50 | A | 0.762 | 4.2×10^3 | 379 | 75 | 0.181 |
| | B | 0.730 | 2.1×10^5 | 124 | 67 | 0.215 |
| | C | 0.724 | 1.8×10^6 | 57 | 57 | 0.222 |
| 54 | A | 0.741 | 2.6×10^3 | 403 | 75 | 0.204 |
| | B | 0.753 | 2.6×10^3 | 424 | 62 | 0.191 |
| | C | 0.773 | 9.3×10^2 | 501 | 65 | 0.169 |

4.2.2.3. Efecto de la temperatura del molde

La figura 4.15 presenta una comparativa de micrografías en las que se muestra el efecto de la temperatura del molde sobre la estructura celular.

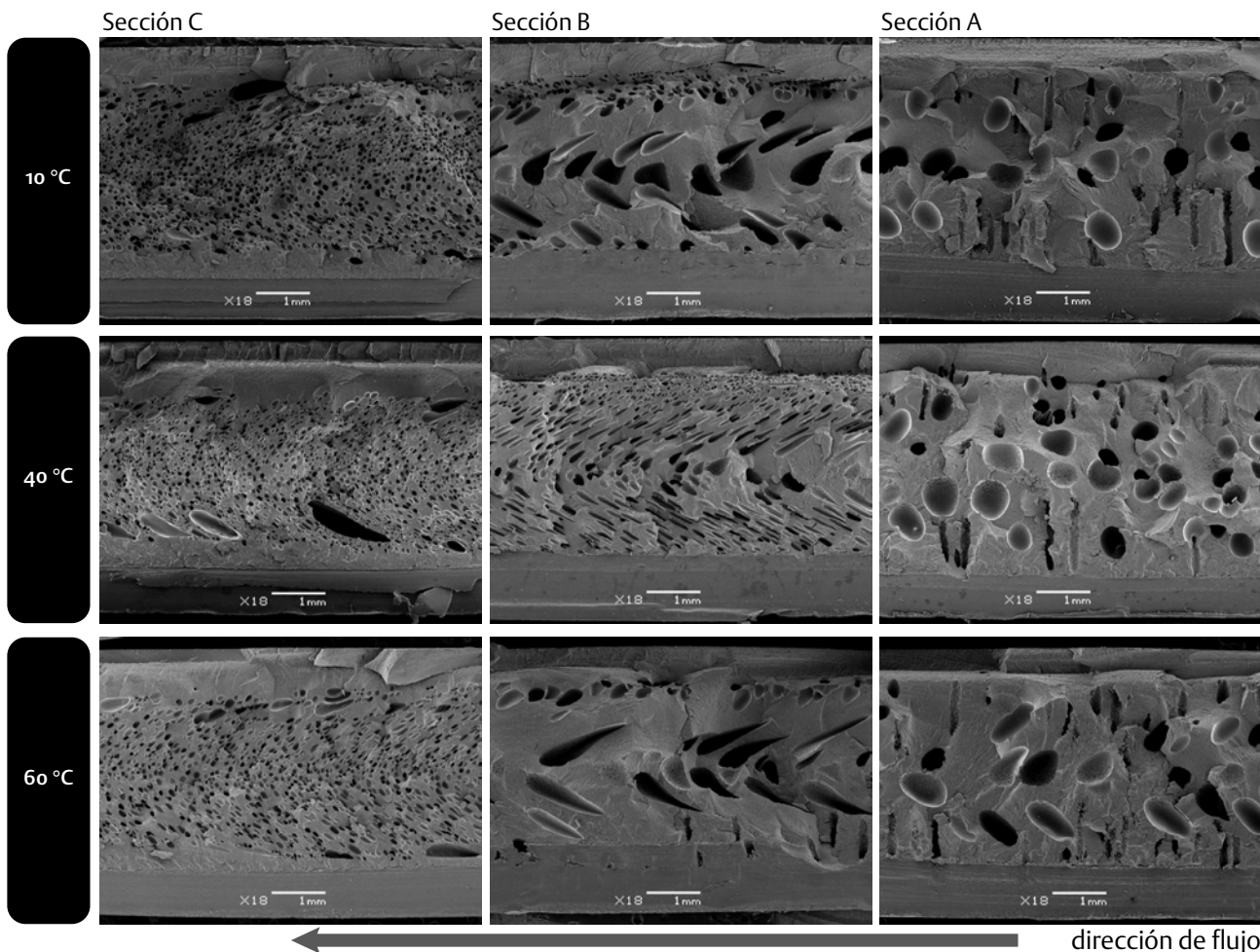


Figura 4.15. Micrografías SEM de a estructuras celulares mostrando el efecto de la temperatura del molde en la estructura celular. Parámetros constantes de proceso: $Vol = 50 \text{ cm}^3$, $Vel_{iny} = 90 \text{ cm}^3/\text{s}$.

Se observan celdas de mayor tamaño con el aumento en la temperatura del molde, exceptuando en la sección B a 40°C. Con el molde a 60° C, las celdas presentan mayor tamaño, y están acompañadas por algunas celdas perpendiculares (sección B). Además de la fusión de celdas durante la etapa de inyección debido a la baja resistencia del fundido, la temperatura elevada del molde también favoreció una débil nucleación secundaria asociada a la fase cristalina hasta en la sección B en esta condición en particular.

Las estructuras del núcleo se mantienen sin cambios pero las fracciones de huecos disminuyen discretamente con el aumento de la temperatura. Las temperaturas de molde bajas permiten conservar las estructuras celulares al frente del flujo fuente pero no contribuye en el control de la expansión celular en otras zonas.

La tabla 4.7 muestra el efecto que tiene la temperatura del molde en la estructura de la espuma. En este caso, el volumen de dosificación así como la velocidad se mantuvieron constantes a 50 cm³ y 90 cm³/s respectivamente. En este caso, no se aprecia con claridad el efecto de la temperatura del molde en la morfología celular. Mientras el tamaño promedio de celda se mantiene casi constante al final de la cavidad, a bajas temperaturas de molde hay diferencias menos significativas, las secciones A y B muestran celdas de mayor tamaño. En relación de la estructura piel-núcleo, a bajas temperaturas no se aprecian diferencias significativas entre las secciones estudiadas.

Tabla 4.7.

Efecto de la temperatura del molde en la estructura celular. Parámetros constantes de proceso: Vol = 50 cm³, Vel_{iny} = 90 cm³/s.

| T _{molde} (°C) | Sección | ρ aparente (g/cm ³) | N ₀ (celdas/cm ³) | Tamaño promedio (μm) | Núcleo (%) | F _h |
|----------------------------|---------|------------------------------------|---|-------------------------|---------------|----------------|
| 20 | A | 0.764 | 2.7 x 10 ³ | 390 | 68 | 0.178 |
| | B | 0.708 | 6.7 x 10 ⁴ | 317 | 73 | 0.238 |
| | C | 0.711 | 1.6 x 10 ⁶ | 65 | 65 | 0.235 |
| 40 | A | 0.762 | 4.2 x 10 ³ | 379 | 75 | 0.181 |
| | B | 0.730 | 2.1 x 10 ⁵ | 124 | 67 | 0.215 |
| | C | 0.724 | 1.8 x 10 ⁶ | 57 | 57 | 0.222 |
| 60 | A | 0.760 | 3.5 x 10 ³ | 451 | 76 | 0.183 |
| | B | 0.750 | 5.5 x 10 ³ | 363 | 72 | 0.194 |
| | C | 0.716 | 8.1 x 10 ⁵ | 84 | 61 | 0.230 |

4.2.3. Influencia de los parámetros del proceso en las propiedades térmicas y dinámico-mecánicas

En el siguiente apartado se presentan los resultados de los ensayos de caracterización térmica efectuados en muestras de EPBC obtenidas por espumación física.

4.2.3.1. Resultados del análisis por medio de DMTA y DSC

Los ensayos DMTA efectuados muestran que los valores más elevados del módulo de almacenamiento están asociados al volumen de dosificación más alto, esto quiere decir que las piezas menos espumadas tienen un comportamiento mecánico similar a sus contrapartes sólidas (ver la tabla 4.8). Cabe mencionar que en esta condición en particular, las muestras tomadas de las secciones más lejanas al punto de inyección (sección C) tienen valores de módulo mayores, siendo estas las secciones con morfologías celulares más homogéneas (ver figura 4.16). Como se mencionó previamente, el espesor de la piel en este caso no disminuyó notablemente en la dirección del flujo. En la zona cercana a la entrada el polímero está sometido a mayores temperaturas durante tiempo comparativamente más largos y en consecuencia se generan pieles más delgadas.

Tabla 4.8.

Matriz de ensayos DMTA. La T_g que se presenta corresponde a la fracción de PP del copolímero.

| T_{molde} (°C) | Vel_{iny} (cm ³ /s) | Vol (cm ³) | Sección | E' (MPa) | T_g (°C) |
|----------------------------|--|---------------------------|---------|---------------|---------------|
| 20 | 70 | 47 | A | 1323 | 12.8 |
| | | | B | 1377 | 12.3 |
| | | | C | 1503 | 12.6 |
| | | 54 | A | 1668 | 11.9 |
| | | | B | 1692 | 12.7 |
| | | | C | 1779 | 12.1 |
| | 110 | 47 | A | 1476 | 10.7 |
| | | | B | 1427 | 11.8 |
| | | | C | 1447 | 12.0 |
| | | 54 | A | 1560 | 11.7 |
| | | | B | 1674 | 11.0 |
| | | | C | 1730 | 11.6 |
| 60 | 70 | 47 | A | 1498 | 10.7 |
| | | | B | 1439 | 11.3 |
| | | | C | 1558 | 11.2 |
| | | 54 | A | 1661 | 11.3 |
| | | | B | 1657 | 10.9 |
| | | | C | 1734 | 11.1 |
| | 110 | 47 | A | 1610 | 10.6 |
| | | | B | 1501 | 11.0 |
| | | | C | 1537 | 11.4 |
| | | 54 | A | 1609 | 9.9 |
| | | | B | 1727 | 10.4 |
| | | | C | 1792 | 11.0 |

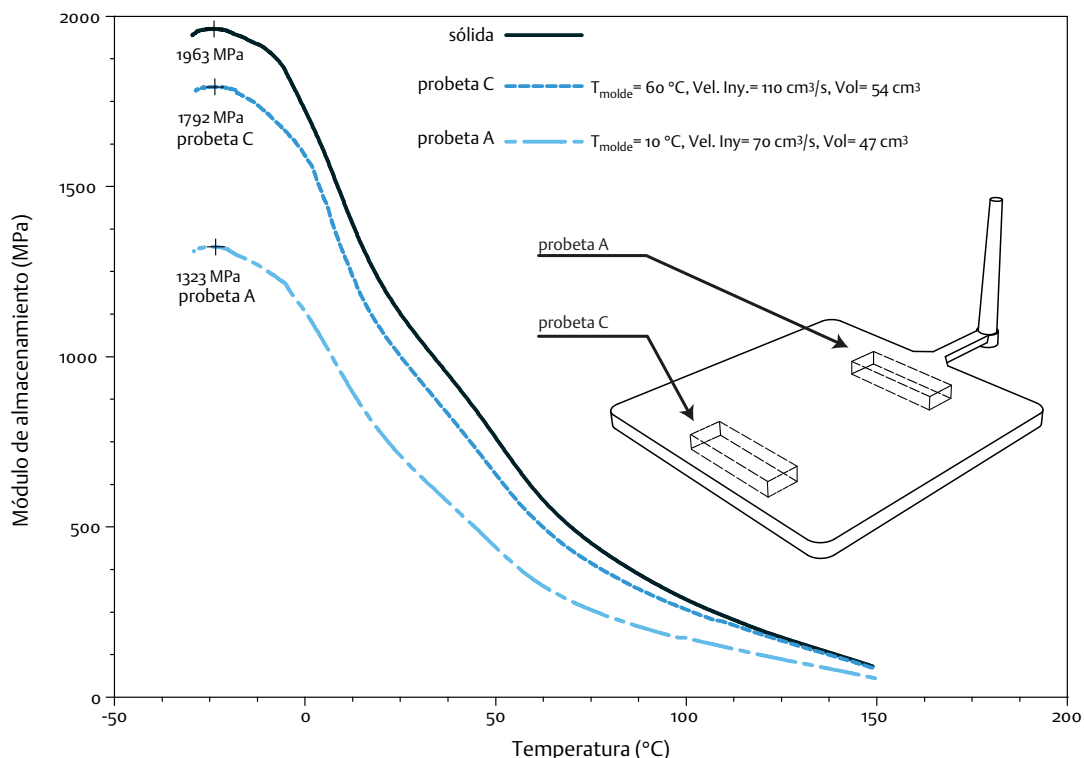


Figura 4.16. Termogramas DMTA de las condiciones de proceso extremas y su correspondiente respuesta del módulo de almacenamiento.

Además de que la respuesta mecánica es gobernada por el espesor de la piel, las estructuras celulares irregulares, sobre todo en las secciones cercanas al punto de inyección, también contribuyen a la caída de los valores del módulo en dichas secciones. Esto quiere decir que cuando dos secciones con espesores similares de piel tienen una misma respuesta mecánica por parte de la piel, aquella con la estructura del núcleo más homogénea tendrá una mayor contribución al desempeño mecánico del conjunto. Por su parte, el módulo de almacenamiento de las piezas espumadas disminuye con la disminución del volumen de dosificación.

En lo referente a las propiedades térmicas, los ensayos DMTA muestran que la diferencia más alta de los valores de la T_g , de 2.9°C, es producto de las condiciones extremas de proceso. Se puede concluir que las condiciones de proceso no tienen un efecto significativo en la temperatura de transición vítrea de las piezas de EPBC obtenidas por espumación física con N_2 .

Por otro lado, los termogramas DSC (figura 4.17) de las muestras presentan 2 picos que se traslapan sobre una amplia región de fusión (75-180°C). El pico más pequeño corresponde a la fracción de etileno del copolímero, por lo general a 115°C. El segundo, el más prominente, es un pico agudo localizado sobre la franja de los 160-166°C y corresponde a la fracción predominante de polipropileno.

En la figura 4.18 se muestran los termogramas de las muestras espumadas: a) con el pico de fusión T_m más alto (a 166°C) comparado con la muestra de material sin espumar, y b) la muestra con mayor grado de cristalinidad (44%) comparada con la muestra de material sólido.

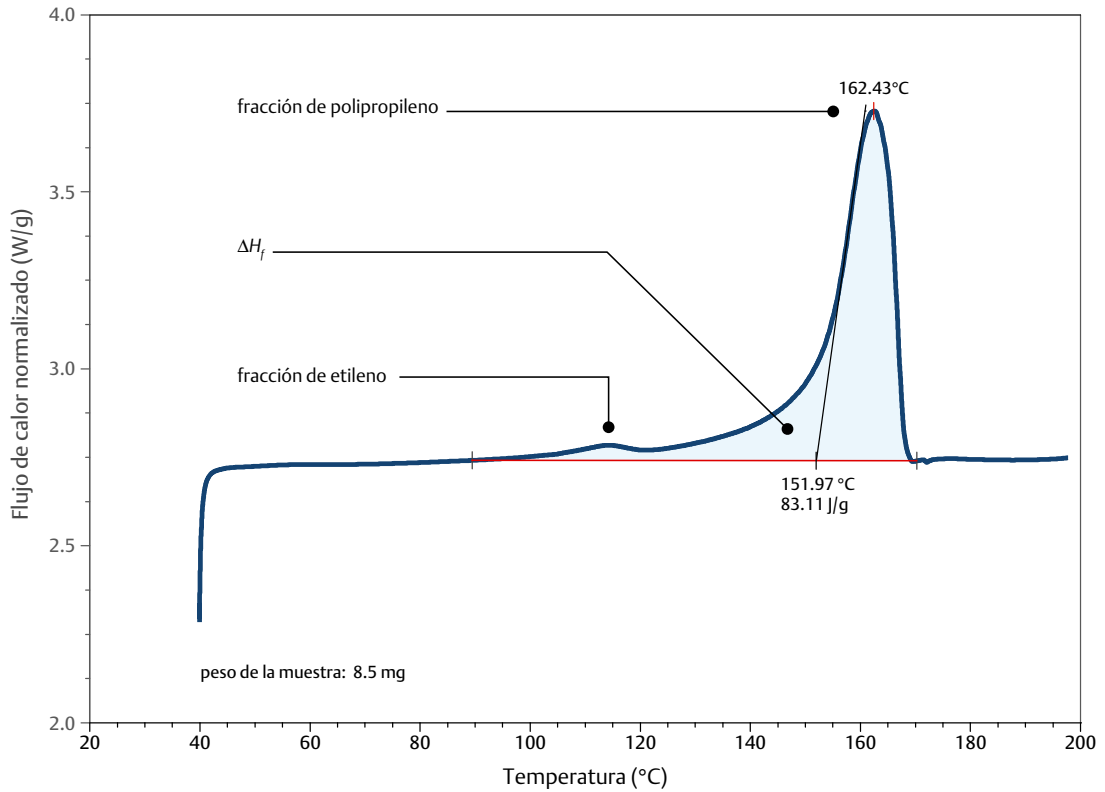


Figura 4.17. Termograma típico de una muestra de EPBC obtenido por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se indican las poblaciones cristalinas de cada fracción del copolímero en bloque así como la entalpía de fusión de ambas poblaciones.

Se han graficado las muestras que tienen ya sea el mayor grado de cristalinidad o bien la mayor temperatura de fusión, las cuales no corresponden necesariamente a las mismas condiciones de procesamiento.

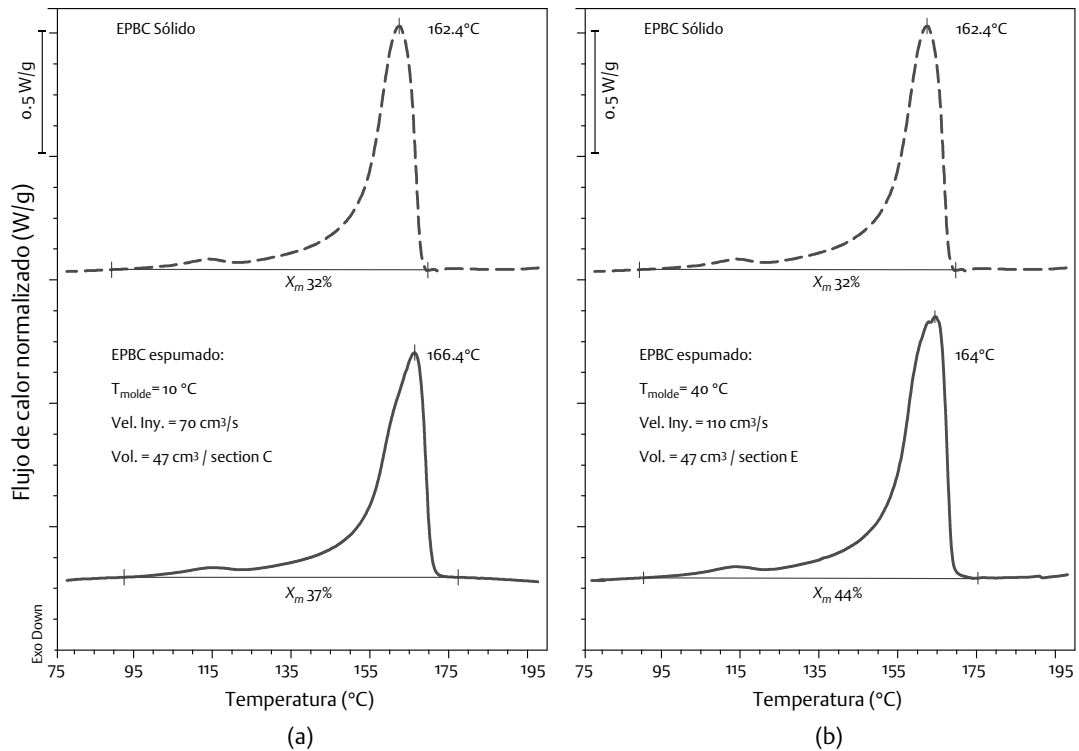


Figura 4.18. Comparativa de los termogramas de muestras de EPBC: a) temperatura de fusión más elevada y su cristalinidad correspondiente; y b) Mayor cristalinidad con su temperatura de fusión correspondiente.

Por ejemplo, las condiciones de mayor T_m , a 166.4 °C, corresponde a las condiciones de proceso con baja temperatura de molde, bajo volumen de dosificación, y a una velocidad de inyección intermedia, siendo la cristalinidad del 37% (figura 4.18a). Por su parte, el índice de cristalinidad más alto, 44%, corresponde a las condiciones de proceso con temperatura de molde a 40°C, una velocidad de inyección de 110 cm³/s y un volumen de dosificación de 47 cm³ (figura 4.18b). Como se puede observar, el pico de la temperatura de fusión a 164°C se localiza en la protuberancia de la señal, indicador de las poblaciones cristalinas perfectas.

La cristalinidad del material solo debería verse afectada por la temperatura del molde (a mayor temperatura mayor cristalinidad) y sobre todo por la velocidad de inyección. A mayor velocidad se produce más cizalla, y por tanto un calentamiento local del material que conduce a una mayor cristalinidad. Los ensayos DSC también mostraron un desplazamiento de 5.8° C en los valores de la T_m . El valor más bajo, de 160.5°C corresponde a las condiciones de proceso de mayor temperatura de molde, mayor velocidad de inyección y mayor volumen de dosificación, con una entalpía de 87 J/g y un grado elevado de cristalinidad de 40%. Elevadas velocidades de inyección y temperatura de molde produjeron poblaciones cristalinas heterogéneas.

4.2.4. Propiedades mecánicas

En este apartado se presentan los resultados de los ensayos a flexión y la verificación de los modelos teóricos para la predicción del módulo en espumas estructurales expuestos en el capítulo 2.

4.2.4.1. Ensayos de flexión en 3 puntos en probetas de EPBC espumado físicamente

Una vez conocidas las morfologías celulares de las diferentes condiciones de inyección, se obtuvieron probetas prismáticas de las secciones extremas de las placas (secciones A y C), dado que son las que presentan mayores diferencias a lo largo de la probeta, y en ellas se efectuaron los ensayos de flexión en 3 puntos.

En la figura 4.19 se presenta una comparativa de curvas tensión/deformación de 3 diferentes condiciones ensayadas, en donde el mayor registro corresponde al material sólido, mientras que la intermedia corresponde a la condición de mejor desempeño en función de su espesor de piel y densidad celular.

En la tabla 4.9 se presentan los resultados de dichos ensayos en términos del módulo elástico de la espuma estructural (E_{sf}) y la tensión máxima a la flexión (σ_{max}). Las variaciones del módulo y de la tensión máxima para cada condición dependen de la morfología generada en cada caso, pudiéndose explicar en términos de espesor de piel y la densidad celular de las estructuras.

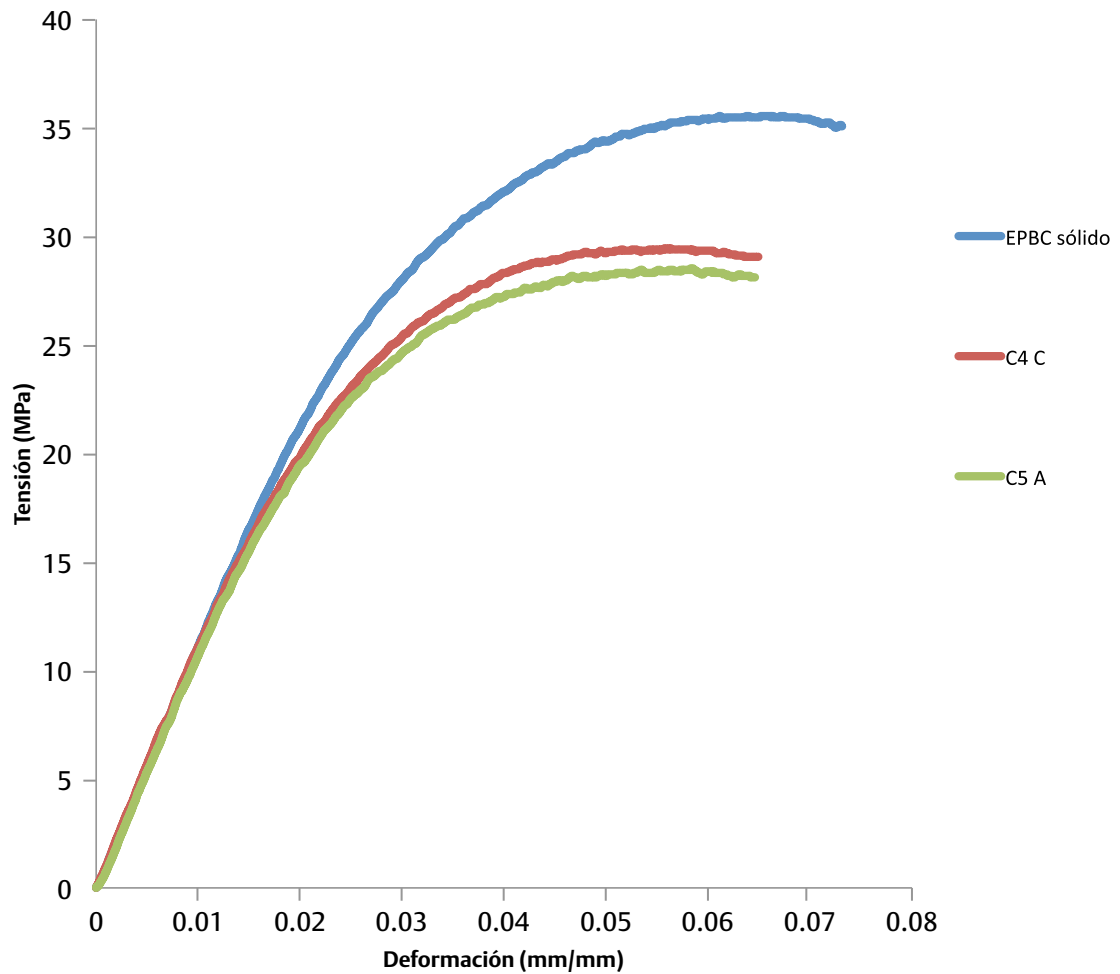


Figura 4.19. Gráfica comparativa de las curvas tensión/deformación de dos muestras de EBPC obtenidas por espumación física en diferentes condiciones, respecto a la curva del material de partida (ver tabla 4.9).

En cuanto al espesor de piel se aprecia que éstos presentan variaciones sustanciales a lo largo de la pieza, desde poco más de 2 décimas de milímetro hasta casi la unidad, y esto afecta la respuesta mecánica del material entre una zona y otra de la misma condición procesada. Las respuestas del módulo elástico con menor variación, apenas una diferencia de 24 MPa, corresponde a la condición procesada con el molde a 40°C, la velocidad de inyección más baja (70 cm³/s), y un volumen de dosificación de 50 cm³.

En lo general, se aprecia también que las zonas alejadas del punto de inyección son aquellas que presentan las respuestas más bajas, a pesar de presentar las densidades celulares más finas, aunque como se observó en la sección correspondiente del análisis morfológico, no todas las secciones presentan estructuras regulares o bien acusan distorsiones.

La piel de las estructuras tipo sándwich es la que gobierna la respuesta mecánica, y esto se aprecia claramente en la figura 4.20, tanto en la respuesta del propio módulo como la del módulo específico.

Tabla 4.9. Condiciones seleccionadas de EPBC inyectado con sistema Mucell® y respuestas mecánicas a flexión respecto a la estructura celular.

| T_{molde} (°C) | Vel_{iny} (cm ³ /s) | Vol (cm ³) | Sección | E_{SF} (MPa) | s | σ_{max} (MPa) | s | E_{SF} específico (MPa cm ³ /g) | σ_{max} específica (MPa cm ³ /g) | N_0 | Espesor de piel (mm) | Tamaño promedio (μm) |
|----------------------------|--|---------------------------|---------|--------------------------|-----|--------------------------------|-----|---|---|-------------------|----------------------------|---|
| C1 | 90 | 50 | A | 1117 | 96 | 31 | 0.4 | 1484 | 41 | 2.7×10^3 | 0.60 | 390 |
| | | | C | 1062 | 49 | 27 | 1.2 | 1468 | 37 | 1.6×10^6 | 0.77 | 65 |
| C2 | 70 | 50 | A | 1141 | 63 | 30 | 1.6 | 1510 | 40 | 2.7×10^3 | 0.49 | 408 |
| | | | C | 1117 | 33 | 30 | 0.5 | 1516 | 41 | 1.8×10^6 | 0.67 | 68 |
| C3 | 90 | 55 | A | 1114 | 135 | 29 | 0.5 | 1468 | 39 | 2.6×10^3 | 0.80 | 403 |
| | | | C | 1241 | 24 | 33 | 0.8 | 1568 | 42 | 9.3×10^2 | 1.00 | 501 |
| C4 | 90 | 50 | A | 1229 | 37 | 32 | 1.6 | 1608 | 42 | 4.2×10^3 | 0.63 | 379 |
| | | | C | 1156 | 21 | 29 | 0.1 | 1579 | 40 | 1.8×10^6 | 0.91 | 57 |
| C5 | 90 | 47 | A | 962 | 32 | 28 | 3.0 | 1412 | 40 | 9.1×10^4 | 0.24 | 187 |
| | | | C | 1080 | 59 | 28 | 1.0 | 1510 | 39 | 3.4×10^6 | 0.73 | 71 |
| C6 | 110 | 50 | A | 1041 | 43 | 26 | 0.6 | 1429 | 36 | 6.5×10^3 | 0.53 | 322 |
| | | | C | 1091 | 49 | 27 | 0.8 | 1481 | 36 | 1.9×10^6 | 0.67 | 61 |
| C7 | 90 | 50 | A | 1134 | 35 | 30 | 0.3 | 1500 | 40 | 3.5×10^3 | 0.61 | 451 |
| | | | C | 1205 | 18 | 30 | 0.5 | 1648 | 41 | 8.1×10^5 | 0.84 | 84 |
| sólido | | | | 1205 | 75 | 36 | 1.0 | 1374 | 40 | | | |

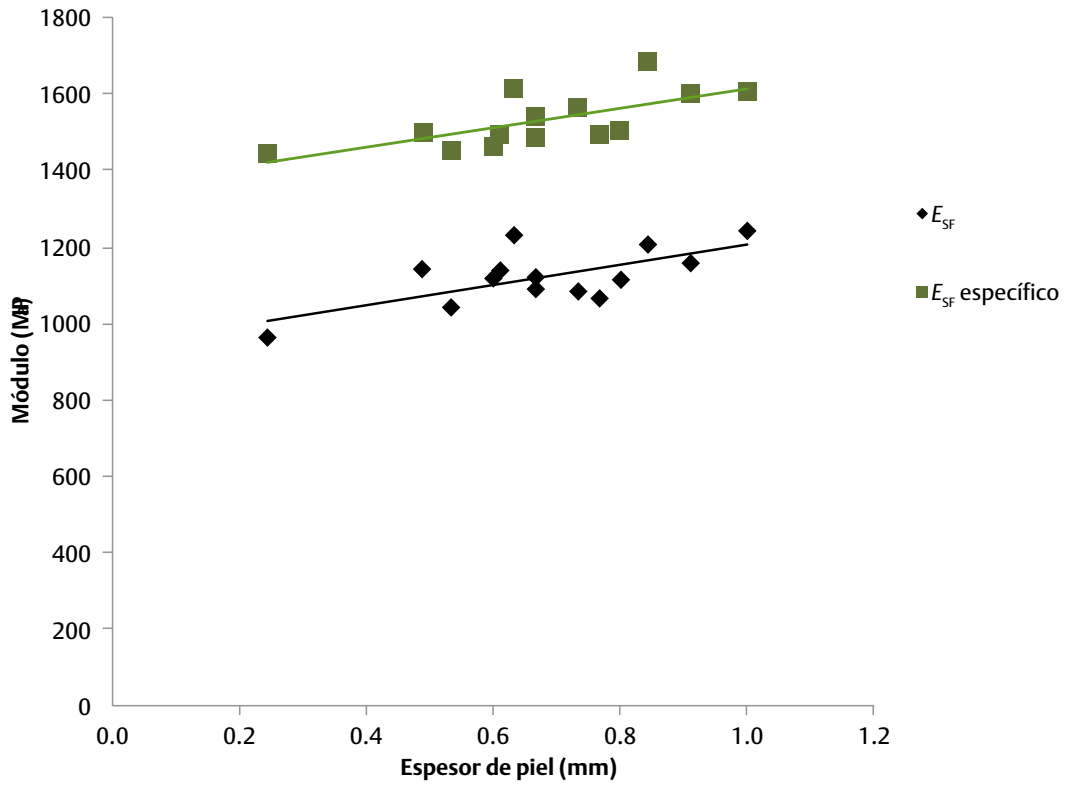


Figura 4.20. Gráfica comparativa de las respuestas del módulo elástico y el módulo específico de las espumas de EBPC obtenidas por espumación física respecto al espesor de piel.

Se observa que ambas respuestas aumentan de manera apreciable conforme aumenta el espesor de la piel, lo cual es esperable.

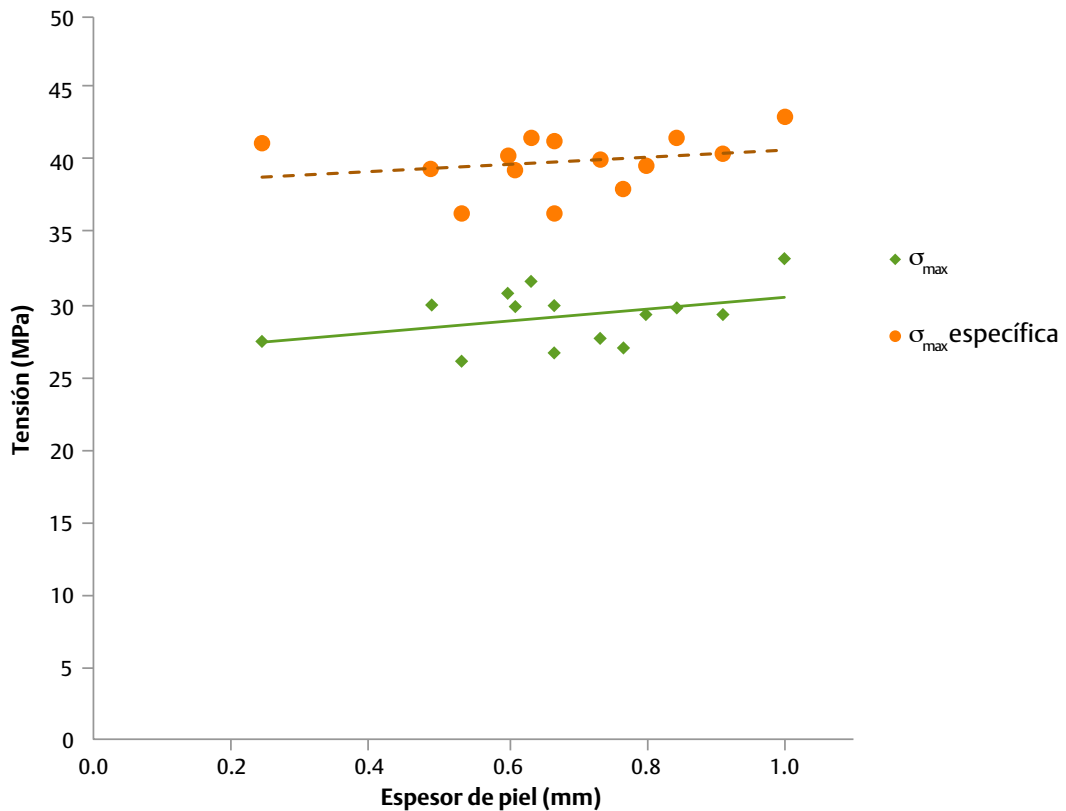


Figura 4.21. Gráfica comparativa de las respuestas de la tensión máxima a flexión y la tensión máxima específica de las espumas de EBPC obtenidas por espumación física respecto al espesor de piel.

En flexión es bien conocido que la capa más externa de las estructuras tiene un papel predominante ya que es la que soporta los esfuerzos flectores de la compresión y tracción mientras que el esfuerzo cortante es máximo en el centro. Así pues, es de esperar que el espesor de piel sea en este caso el parámetro más importante en cuanto a los valores de tensiones máximas específicas soportables por las muestras (ver figura 4.21).

En la figura 4.22 se puede observar con mayor claridad la variación del módulo en función de la densidad celular. También se aprecia que el rango de densidades celulares, si bien no es muy amplio (3 órdenes de magnitud), permite visualizar la suave disminución de esta respuesta mecánica, encontrando que en ciertas condiciones con mayores densidades celulares es posible tener valores de módulo similares a condiciones con menor cantidad de celdas. A este respecto, autores como Chen, *et al.* [2009] han comentado que las diferencias en esta respuesta del módulo es atribuible a diferencias en la distribución de la tensión en la estructura de la espuma. Esto quiere decir que se debe ponderar la respuesta en función de la densidad celular en conjunto con el espesor de la piel de la estructura.

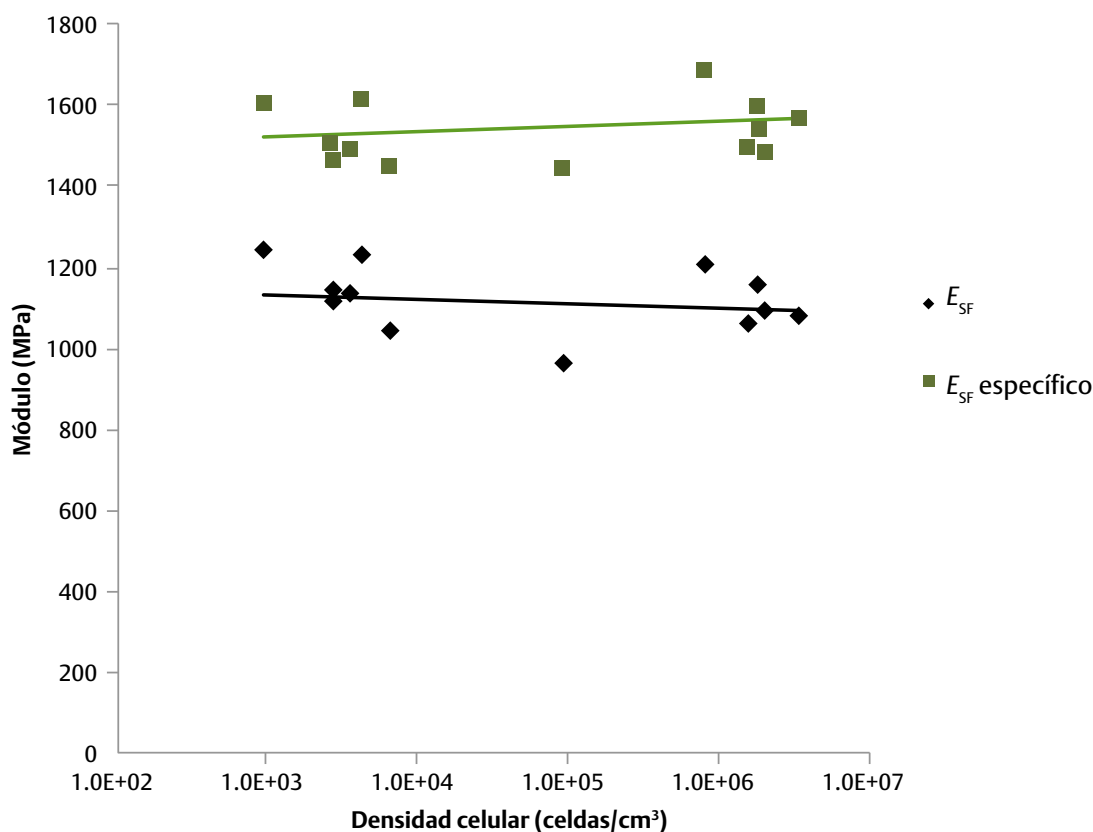


Figura 4.22. Gráfica comparativa de las respuestas del módulo elástico y el módulo específico de las espumas de EBPC obtenidas por espumación física respecto a la densidad celular.

Si bien las diferencias son pequeñas, las respuestas del módulo específico tienden a aumentar ligeramente con la densidad celular, indicando que a altas densidades celulares se consiguen estructuras más optimizadas y más ligeras en contraposición con las que poseen menores densidades celulares, caracterizadas por una mayor cantidad de material sólido.

Por otro lado, en la figura 4.23 se presenta la respuesta de la tensión máxima respecto a la densidad celular. Al contrario que en la respuesta del módulo elástico, la tensión máxima tiende a disminuir ligeramente con la densidad celular, lo que indica que la estructura celular no es determinante en esta respuesta. Por su parte la tensión específica modera el descenso por tener un perfil prácticamente plano, debido a la corrección de peso de las muestras de mayor densidad celular.

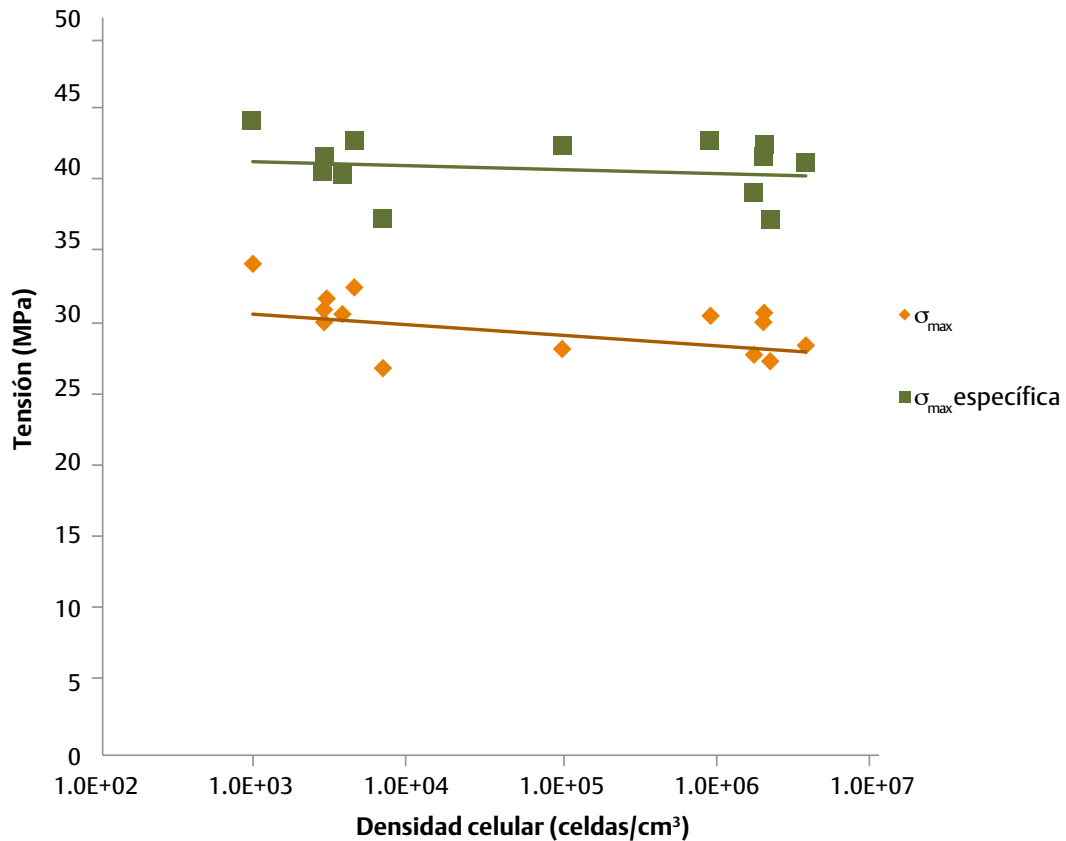


Figura 4.23. Gráfica comparativa de las respuestas de la tensión máxima a flexión y la tensión máxima específica de las espumas de EBPC obtenidas por espumación física respecto a la densidad celular.

4.2.4.2. Aplicación de modelos teóricos para la predicción del módulo elástico en espumas de EPBC espumadas físicamente

Se evaluaron diferentes enfoques teóricos referidos en el capítulo 2 de este trabajo para la predicción del módulo elástico de la estructura sándwich: modelo normalizado de la Viga I de Hobbs, Viga I de Hobbs modificado, Ley de la 2ª Potencia de Zhang, Viga I de Throne. De igual modo se aplicó la aproximación de Hobbs para calcular el módulo de la espuma sin pieles. Los resultados se presentan en la tabla 4.10. De esta tabla se observa que hay mayor dispersión entre los valores con densidades celulares bajas, sin embargo, conforme éstas aumentan, las diferencias entre algunas de estas aproximaciones son menores respecto a los datos experimentales.

Tabla 4.10.

Comparativa del módulo a flexión y las predicciones bajo los enfoques teóricos estudiados.

| | Sección | E_{SF} (MPa) | Viga I de Hobbs (MPa) | Ley 2 ^a potencia (MPa) | Viga I de Throne (MPa) | Hobbs (modificado) (MPa) | E_{nuc} (MPa) | Hobbs espuma (MPa) |
|----------------|---------|-------------------|--------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------|
| C ₁ | A | 1117 | 1040 | 1077 | 917 | 977 | 704 | 720 |
| | C | 1062 | 1012 | 1064 | 798 | 902 | 581 | 687 |
| C ₂ | A | 1141 | 1014 | 1049 | 908 | 960 | - | 854 |
| | C | 1117 | 1005 | 1053 | 826 | 913 | - | 827 |
| C ₃ | A | 1114 | 1050 | 1095 | 863 | 954 | - | 832 |
| | C | 1241 | 1112 | 1147 | 940 | 1024 | - | 839 |
| C ₄ | A | 1229 | 1043 | 1081 | 911 | 975 | - | 795 |
| | C | 1156 | 1056 | 1104 | 826 | 938 | - | 672 |
| C ₅ | A | 962 | 796 | 830 | 698 | 745 | - | 692 |
| | C | 1080 | 987 | 1043 | 755 | 867 | - | 676 |
| C ₆ | A | 1041 | 964 | 1010 | 811 | 885 | - | 718 |
| | C | 1091 | 1015 | 1061 | 847 | 929 | - | 715 |
| C ₇ | A | 1134 | 1037 | 1074 | 907 | 970 | 756 | 817 |
| | C | 1205 | 1037 | 1087 | 809 | 919 | 607 | 685 |

En la figura 4.24 se observa que las tendencias de los modelos evaluados en general subestiman el valor del módulo. De estas aproximaciones, las que tienen mayor concordancia con los datos experimentales son la ley de la segunda potencia propuesta por Zhang [2003] y el modelo de la viga I de Hobbs. En ambos enfoques, se parte del supuesto de que no hay zonas de transición entre la piel sólida de la estructura sándwich y el núcleo espumado.

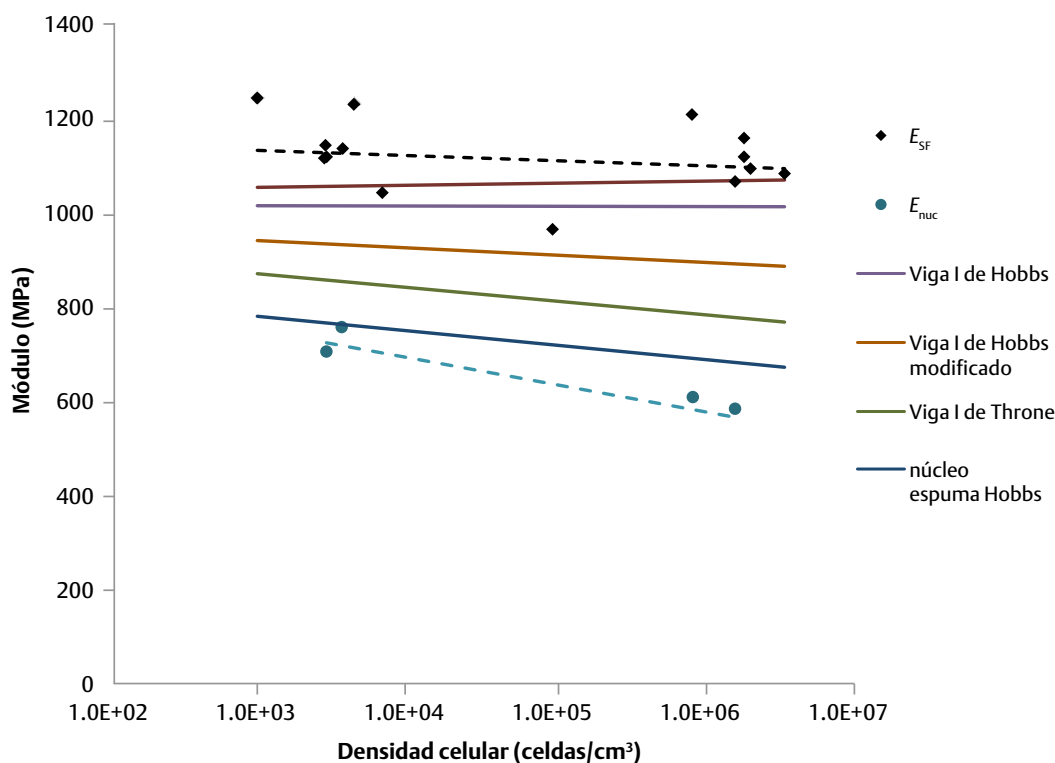


Figura 4.24. Gráfica comparativa de los enfoques teóricos para la predicción del módulo a flexión respecto a los valores experimentales en probetas de EPBC espumadas con Mucell en función de la densidad celular.

4.3. Espumación física de placas cuadradas de 5 mm de PETG

Dado que en la bibliografía y estudios previos [Xu, 2007; 2010] se indica que altas velocidades de inyección son necesarias para obtener espumas con celdas finas y homogéneas con Mucell®, al igual que con el EPBC se seleccionó un rango alto de velocidades 90-130 cm³/s. Se observó que hay poca influencia de la velocidad de inyección en el módulo (salvo en el efecto de la nucleación de celdas, por la caída de presión) dado que las velocidades seleccionadas no son muy diferentes. En el estudio de espumación física de placas cuadradas de PETG se tomó la velocidad intermedia y se analizó el efecto de la temperatura de molde. Se seleccionó con el molde a baja temperatura porque el ciclo se alarga si se usa el molde a 40°C que es una temperatura cercana a la T_g del polímero además de que se consigue una mayor densidad celular, no obstante la influencia del molde es pequeña. Una vez seleccionada la temperatura de molde estudiamos el efecto del volumen de dosificación, cuyas variaciones dieron reducciones de peso del 5 al 15%.

4.3.1. Estudio de la densidad aparente

La figura 4.25 muestra de manera esquemática los promedios de la densidad aparente en las secciones de muestreo. Las secciones más cercanas al punto de inyección presentan valores mayores. En lo particular, las secciones A y D poseen menores fracciones de huecos, y por ello están constituidas por una mayor cantidad de material sólido. Se observa una correlación entre las densidades aparentes y las estructuras microcelulares. La tendencia general, independientemente de las condiciones de proceso, es encontrar las estructuras celulares más finas al final de la cavidad, y por tanto las menores densidades aparentes (zonas C y E), mientras que las más zonas cercanas al punto de inyección tienen densidades celulares más bajas y mayores densidades.

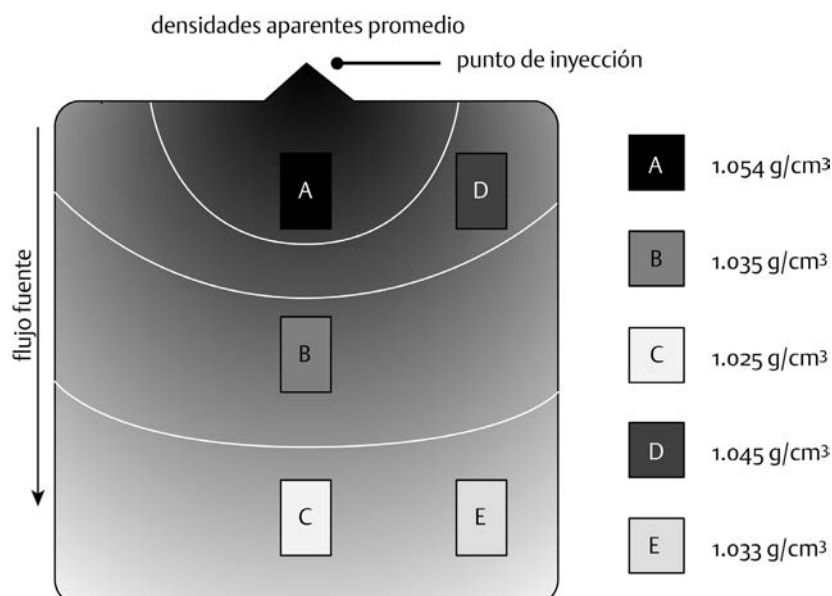


Figura 4.25. Esquema de la distribución general de la densidad aparente en placas de PETG espumadas físicamente.

4.3.2. Estudio de los efectos de los parámetros de inyección en la morfología celular y la fracción volumétrica de huecos

Xu [2010] delineó un panorama general sobre las morfologías celulares obtenidas a través del control de los parámetros del proceso de inyección. Documentó la amplia ventana de procesamiento de los polímeros amorfos y su capacidad para producir morfologías celulares más uniformes respecto a sus contrapartes semicristalinas. En lo referente a las estructuras piel-núcleo, por lo general, los polímeros amorfos producen pieles más gruesas, entre un 10 y un 20%, en comparación con los polímeros semicristalinos. De acuerdo con Xu [2010], la velocidad de inyección, el porcentaje de gas y su dosificación, la temperatura del molde y la reducción de peso como los parámetros clave para el control de la morfología celular. A este respecto, se debe aclarar que la reducción del peso es una función del volumen de dosificación del polímero y la dosificación del gas, y por ello en el presente estudio se trabajó con estos dos parámetros y no con la reducción de peso. En cuanto a los resultados del presente estudio, la figura 4.26 muestra la típica estructura piel-núcleo.

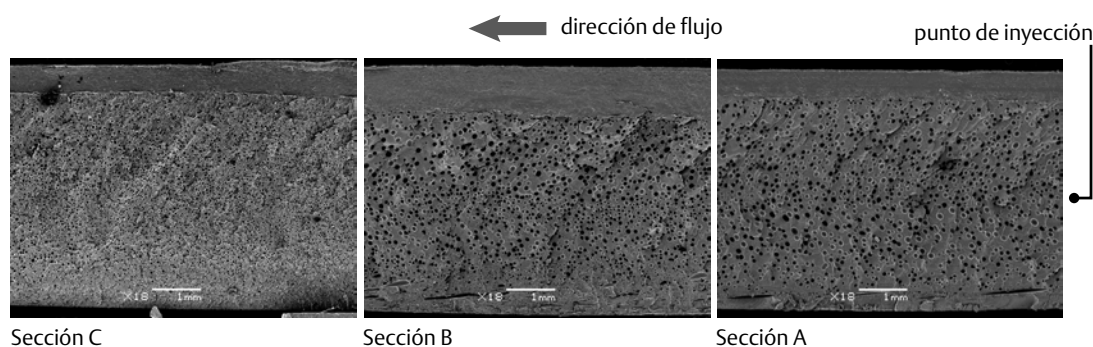


Figura 4.26. Micrografías SEM en las que se muestra la típica estructura piel-núcleo a lo largo del flujo en la cavidad.

En este ejemplo se puede observar la entalla que se efectuó en la parte superior de la probeta para inducir la propagación de la grieta y por ello la piel en la parte inferior de la imagen se tomó como referencia para las mediciones del espesor de la piel. Se observa que las pieles carecen de celdas mientras que el núcleo tiene una morfología celular regular. Las pieles se producen cuando el polímero fundido toca las frías paredes del molde, y dada la diferencia de temperaturas entre la pared metálica y el polímero caliente, la viscosidad del fundido aumenta rápidamente, inhibiendo el crecimiento celular en ese lugar, y con ello empujando las celdas hacia las zonas más calientes de la cavidad, constituyendo el núcleo. Se observa que el espesor de la piel disminuye en la dirección del flujo, y consecuentemente aumenta el núcleo. En lo referente al tamaño de celda, también se observa que éste disminuye al final de la cavidad (sección C).

Respecto a las diferencias en la morfología celular, al investigar los efectos del contenido gas y la velocidad de inyección en espumas de HDPE, Lee, *et al.* [2008] enfatizaron sobre la anisotropía celular de las espumas inyectadas. Aunque sus hallazgos sugieren que controlando la temperaturas de fundido y del molde así como la velocidad de inyección es posible lograr estructuras celulares y fracciones de huecos uniformes a lo largo de la cavidad, no reportaron haber producido espumas microcelulares.

Las estructuras con mayor uniformidad y densidad celular se lograron ajustando los parámetros con una baja temperatura de molde, la velocidad de inyección intermedia y el volumen de dosificación más bajo. También estas mismas condiciones produjeron núcleos más grandes, hasta de un 80% de la sección, y fracciones volumétricas de huecos de 0.22 en la sección A de la pieza inyectada. La presión resultante en el interior del cilindro de la inyectora favoreció la disolución uniforme del fluido supercrítico en el polímero fundido. En este punto, una alta proporción de gas/polímero, favoreció una mayor nucleación de celdas por cm^3 . La velocidad de inyección ejerció la suficiente fuerza para lograr una distribución uniforme a lo largo de la sección transversal de la pieza sin deformar la estructura celular. Por su parte, la baja temperatura de molde contribuyó a enfriar rápidamente la espuma en expansión en el interior de la cavidad, de esta forma conservando la estructura microcelular. En las siguientes secciones se analizarán individualmente los efectos de cada parámetro.

4.3.2.1. Efecto de la velocidad de inyección

La figura 4.27 muestra los efectos que tienen las variaciones de la velocidad de inyección sobre la estructura celular a lo largo de la pieza.

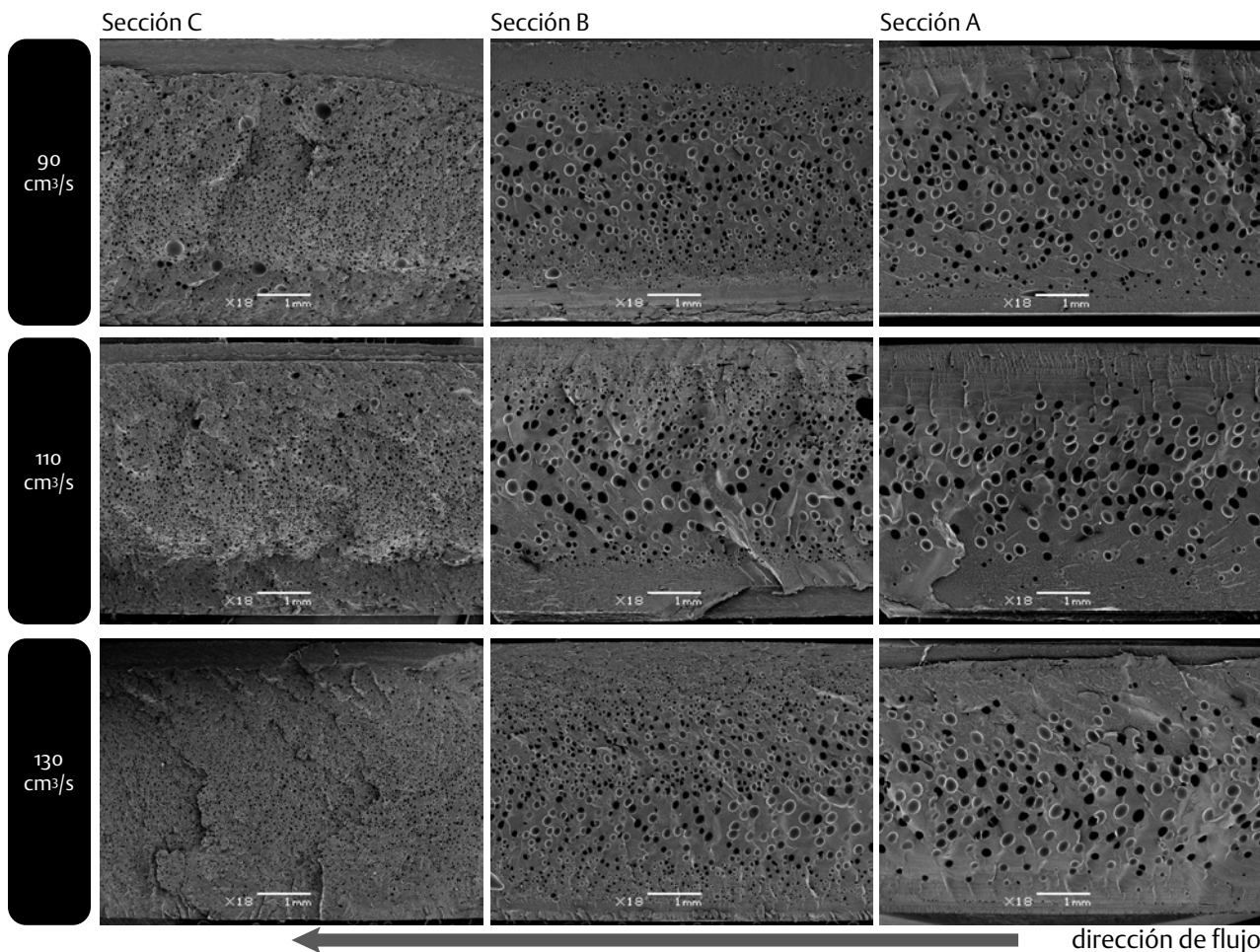


Figura 4.27. Micrografías SEM de las estructuras celulares de PETG mostrando el efecto de la velocidad de inyección. Los parámetros constantes de procesamiento fueron: $T_{\text{molde}} = 40^\circ\text{C}$, $\text{Vol} = 50 \text{ cm}^3$.

Conforme varía la velocidad de inyección, no se observan diferencias significativas en la estructura del núcleo ni en el tamaño promedio de celda. La tabla 4.11 describe el efecto que tiene la velocidad de inyección sobre la estructura celular, en este caso manteniendo constantes la temperatura de molde a 40°C y el volumen de inyección a 50 cm³. No se observa correlación alguna entre la densidad celular o el porcentaje de núcleo, pero se advierte un pequeño efecto de este parámetro cuando a velocidades más elevadas se producen núcleos mayores. Esto podría relacionarse con el calentamiento localizado atribuible al cizallamiento que se produce cuando el fundido pasa por el punto de inyección a mayores velocidades.

Tabla 4.11.

Efecto de la velocidad de inyección en la estructura celular de espumas de PETG. Parámetro constantes de proceso: $T_{\text{molde}} = 40^{\circ}\text{C}$, $\text{Vol} = 50 \text{ cm}^3$.

| Vel_{iny} (cm ³ /s) | Sección | ρ aparente (g/cm ³) | N_0 (celdas/cm ³) | Tamaño promedio (μm) | Núcleo (%) | F_h |
|--|---------|---|------------------------------------|---|---------------|-------|
| 90 | A | 1.048 | 9.9×10^4 | 131 | 80 | 0.175 |
| | B | 1.018 | 4.5×10^5 | 80 | 73 | 0.199 |
| | C | 0.994 | 1.9×10^7 | 28 | 77 | 0.217 |
| 110 | A | 1.012 | 7.5×10^4 | 124 | 65 | 0.203 |
| | B | 1.024 | 3.1×10^5 | 99 | 74 | 0.194 |
| | C | 0.996 | 9.5×10^6 | 32 | 82 | 0.216 |
| 130 | A | 1.063 | 7.3×10^4 | 127 | 72 | 0.163 |
| | B | 1.003 | 5.9×10^5 | 82 | 85 | 0.210 |
| | C | 1.005 | 1.2×10^7 | 33 | 86 | 0.209 |

También cabe mencionar que las menores fracciones de huecos se encuentran cerca del punto de inyección. Una vez cerrada la boquilla, debido a una menor diferencia de presión cercana al punto de inyección, hay una mayor oposición del fundido a la fuerza del gas en expansión. Esto es de esperarse dado que las zonas cercanas al punto de inyección son las menos espumadas. A partir de la tabla 4.11 no se advierte un efecto claro de la velocidad de inyección en la densidad aparente. Estos resultados nos permiten concluir que este parámetro, en el rango estudiado, no tiene un efecto significativo en la estructura celular.

4.3.2.2. Efecto del volumen de dosificación

La figura 4.28 muestra una matriz de imágenes de muestras procesadas con temperatura de molde y velocidad de inyección constantes. Es notorio que hay menos diferencias entre las morfologías obtenidas entre 47 y 50 cm³, respecto a las de 55 cm³. Es posible que estas pequeñas diferencias indiquen la cercanía a las condiciones óptimas del proceso. Por otro lado, se observa que todas las secciones procesadas a 55 cm³ presentan un bajo grado de espumación, en donde se aprecian celdas con diámetros mayores y

consecuentemente con densidades celulares menores así como pieles más gruesas, las cuales dominan las propiedades mecánicas de la pieza. En cuanto a las estructuras celulares exhibidas en la sección intermedia (B) y la sección cercana al punto de inyección (A), no se aprecian grandes diferencias, además de que presentan una ligera deformación por efecto del flujo del propio material, en contraste con la sección con celdas más finas. Como se mencionó en el apartado anterior, al aumentar el volumen de dosificación se reduce la proporción gas/polímero.

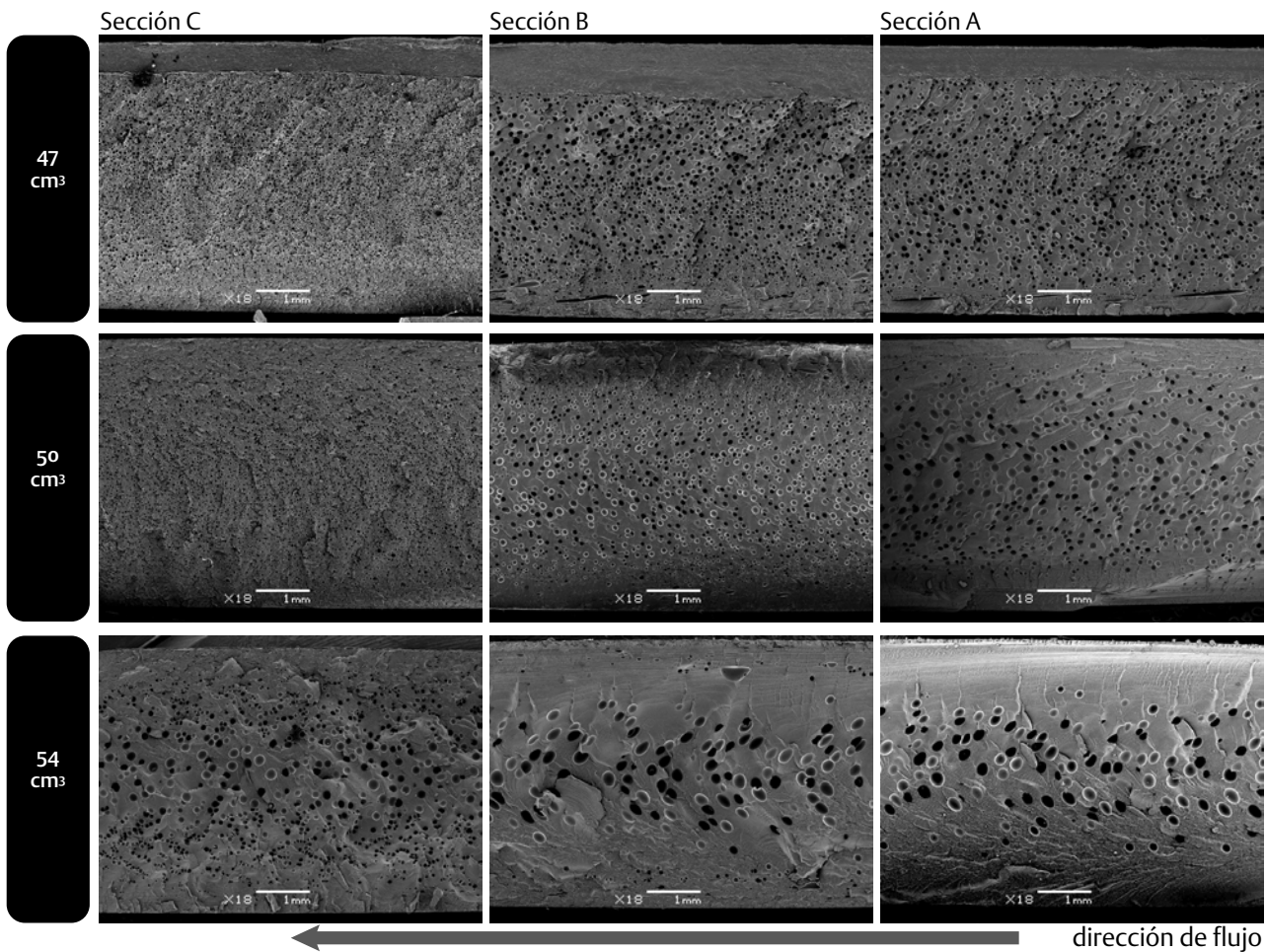


Figura 4.28. Micrografías SEM de las estructuras celulares de PETG mostrando el efecto del volumen de dosificación en la estructura celular. Parámetros constantes de proceso: $T_{\text{molde}} = 10^{\circ}\text{C}$, $Vel_{\text{iny}} = 110 \text{ cm}^3/\text{s}$.

En la tabla 4.12 se describe la influencia que tiene el volumen de dosificación en la estructura celular. Se puede observar que se pueden lograr densidades celulares más elevadas con la disminución del volumen de dosificación, esto es, incrementando el contenido de gas por unidad de volumen. En este caso, existe concordancia con los experimentos efectuados por Sorrentino, *et al.* [2010] en donde se observó que debido al elevado coeficiente de difusividad del N_2 en muestras de PET, se generaron numerosos sitios de nucleación. También es notable que el tamaño promedio de celda disminuye igualmente con mayores proporciones de gas por unidad de volumen. También se obtuvieron mayores fracciones de huecos con menores volúmenes de dosificación.

Tabla 4.12.

Efecto del volumen de dosificación en la estructura celular. Parámetros constantes de proceso: $T_{molde} = 20^{\circ}\text{C}$, $Vel_{iny} = 110 \text{ cm}^3/\text{s}$.

| Vol (cm^3) | Sección | ρ aparente (g/cm^3) | N_0 (celdas/ cm^3) | Tamaño promedio (μm) | Núcleo (%) | F_h |
|--------------------------|---------|---|-----------------------------------|---|---------------|-------|
| 47 | A | 1.008 | 4.3×10^6 | 59 | 79 | 0.206 |
| | B | 1.016 | 5.8×10^6 | 49 | 69 | 0.200 |
| | C | 0.993 | 7.3×10^6 | 27 | 81 | 0.218 |
| 50 | A | 1.070 | 1.9×10^5 | 88 | 64 | 0.157 |
| | B | 1.037 | 4.4×10^6 | 55 | 77 | 0.183 |
| | C | 1.040 | 1.8×10^7 | 24 | 85 | 0.181 |
| 54 | A | 1.123 | 1.8×10^4 | 189 | 65 | 0.116 |
| | B | 1.114 | 3.2×10^4 | 143 | 65 | 0.123 |
| | C | 1.124 | 2.3×10^5 | 85 | 79 | 0.115 |

4.3.2.3. Efecto de la temperatura de molde

En la figura 4.29 se establece una comparativa de imágenes en las que se aprecia el efecto de la temperatura del molde, manteniendo constantes el volumen de inyección a 50 cm^3 y la velocidad de inyección a $110 \text{ cm}^3/\text{s}$. Se observan celdas considerablemente mayores con el aumento en la temperatura, sobre todo en las secciones más cercanas al punto de inyección. Las estructuras del núcleo no presentan diferencias significativas, pero las fracciones de huecos también aumentan con la temperatura, debido a los mayores tamaños de celda y a las estructuras celulares más burdas.

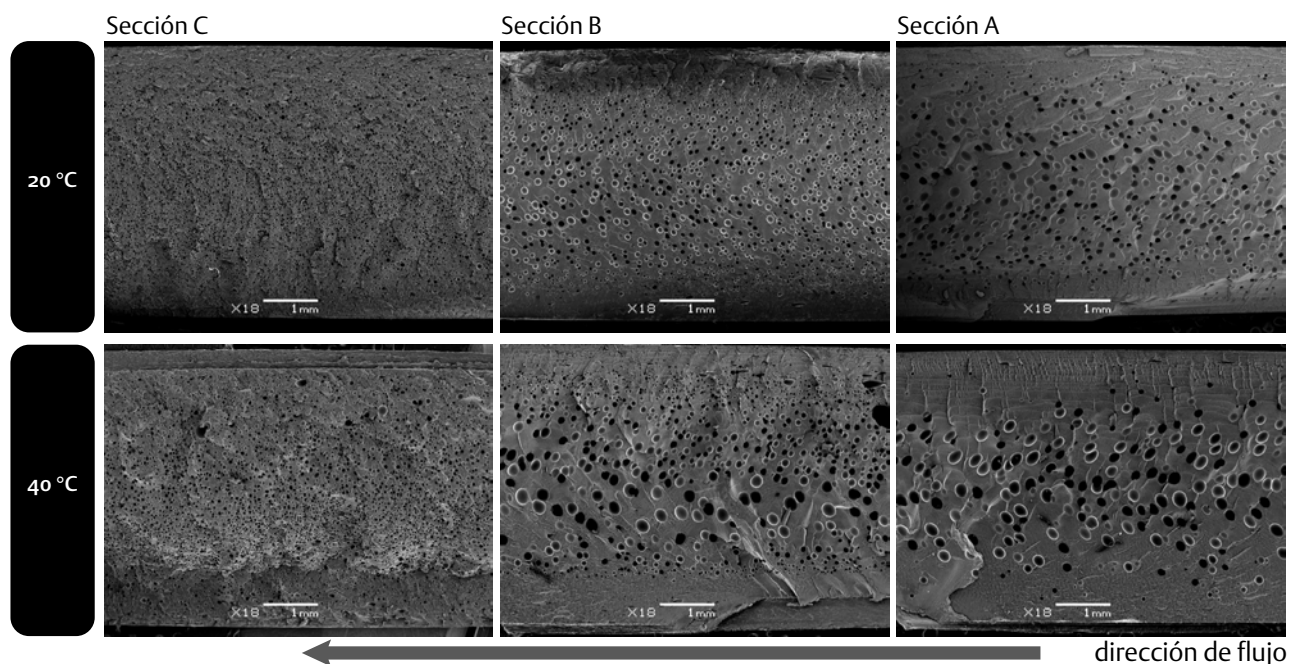


Figura 4.29. Micrografías SEM de las estructuras celulares de PETG mostrando el efecto de la temperatura de molde. Parámetros constantes de proceso: Volumen de dosificación = 50 cm^3 , $Vel_{iny} = 110 \text{ cm}^3/\text{s}$.

Las temperaturas de molde más bajas permiten conservar mejor las estructuras espumadas. Cuando la temperatura del molde es elevada el polímero fundido permanece más tiempo en estado líquido-viscoso, lo que favorece la fusión o coalescencia de celdas, estructuras celulares mayores y mayores fracciones de huecos. También es importante mencionar que, una vez cerrada la boquilla, la menor diferencia en la caída de presión en zonas cercanas al punto de inyección inhibe la nucleación de celda, contribuyendo a esta morfología.

La tabla 4.13 muestra el efecto de la temperatura del molde sobre la estructura celular. Se observa que al disminuir la temperatura del molde, manteniendo una velocidad de inyección intermedia y utilizando un bajo volumen de dosificación, disminuye el tamaño promedio de celda y la densidad celular aumenta de forma uniforme. Con temperaturas de molde más elevadas, el tamaño promedio de celda así como la fracción de huecos, aumentan, mientras que el núcleo y las densidades aparentes disminuyen.

Tabla 4.13.

Efecto de la temperatura del molde en la estructura celular. Parámetros constantes de proceso: $Vol = 50 \text{ cm}^3$, $Vel_{iny} = 110 \text{ cm}^3/\text{s}$.

| T_{molde} (°C) | Sección | ρ aparente (g/cm ³) | N_0 (celdas/cm ³) | Tamaño promedio (μm) | Núcleo (%) | F_h |
|---------------------|---------|---|------------------------------------|--------------------------------------|---------------|-------|
| 20 | A | 1.070 | 2.0×10^5 | 88 | 64 | 0.157 |
| | B | 1.037 | 4.4×10^6 | 55 | 77 | 0.183 |
| | C | 1.040 | 1.8×10^7 | 24 | 85 | 0.181 |
| 40 | A | 1.012 | 7.5×10^4 | 124 | 65 | 0.203 |
| | B | 1.024 | 3.1×10^5 | 99 | 74 | 0.194 |
| | C | 0.996 | 9.5×10^6 | 32 | 82 | 0.216 |

La baja temperatura de molde consigue un rápido enfriamiento del fundido, aumentando la viscosidad y posterior solidificación del material, inhibiendo de esta forma la expansión celular y la coalescencia. El diámetro promedio de celda se mantiene por debajo de los 100 μm a lo largo de la sección, mientras las densidades celulares son mayores en un orden de magnitud. En la tabla 4.14 se resumen los parámetros que produjeron morfologías celulares más uniformes.

Tabla 4.14.

Parámetros optimizados de proceso: $T_{molde} = 20^\circ\text{C}$, $Vel_{iny} = 110 \text{ cm}^3/\text{s}$, $Vol = 47 \text{ cm}^3$.

| Sección | ρ aparente (g/cm ³) | N_0 (celdas/cm ³) | Tamaño promedio (μm) | Núcleo (%) | F_h |
|---------|---|------------------------------------|--------------------------------------|---------------|-------|
| A | 1.008 | 4.3×10^6 | 59 | 79 | 0.206 |
| B | 1.016 | 5.8×10^6 | 49 | 69 | 0.200 |
| C | 0.993 | 7.3×10^6 | 27 | 81 | 0.218 |

4.3.3. Efectos de los parámetros de proceso en las propiedades térmicas y termo-mecánicas

De igual forma que con el EPBC, en este apartado se presentan los resultados de los ensayos para la caracterización térmica de los materiales celulares de PETG obtenidos por medio de espumación física.

4.3.3.1. Análisis térmico dinámomecánico (DMTA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

A partir de los ensayos DMTA se puede deducir que la capa de piel gobierna el comportamiento mecánico de la espuma de PETG, dado que las diferencias observadas en la estructura celular del núcleo no tienen consecuencias notables en el módulo de almacenamiento. A pesar de ello se pueden encontrar algunas tendencias generales. En primera instancia, las propiedades viscoelásticas del material están influenciadas por el volumen de dosificación, donde una pieza espumada de PETG puede llegar a tener un comportamiento similar al de su contraparte sólida. Las muestras producidas con mayores volúmenes de dosificación, en combinación con una baja temperatura de molde, tienen pieles más gruesas (ver figura 4.30).

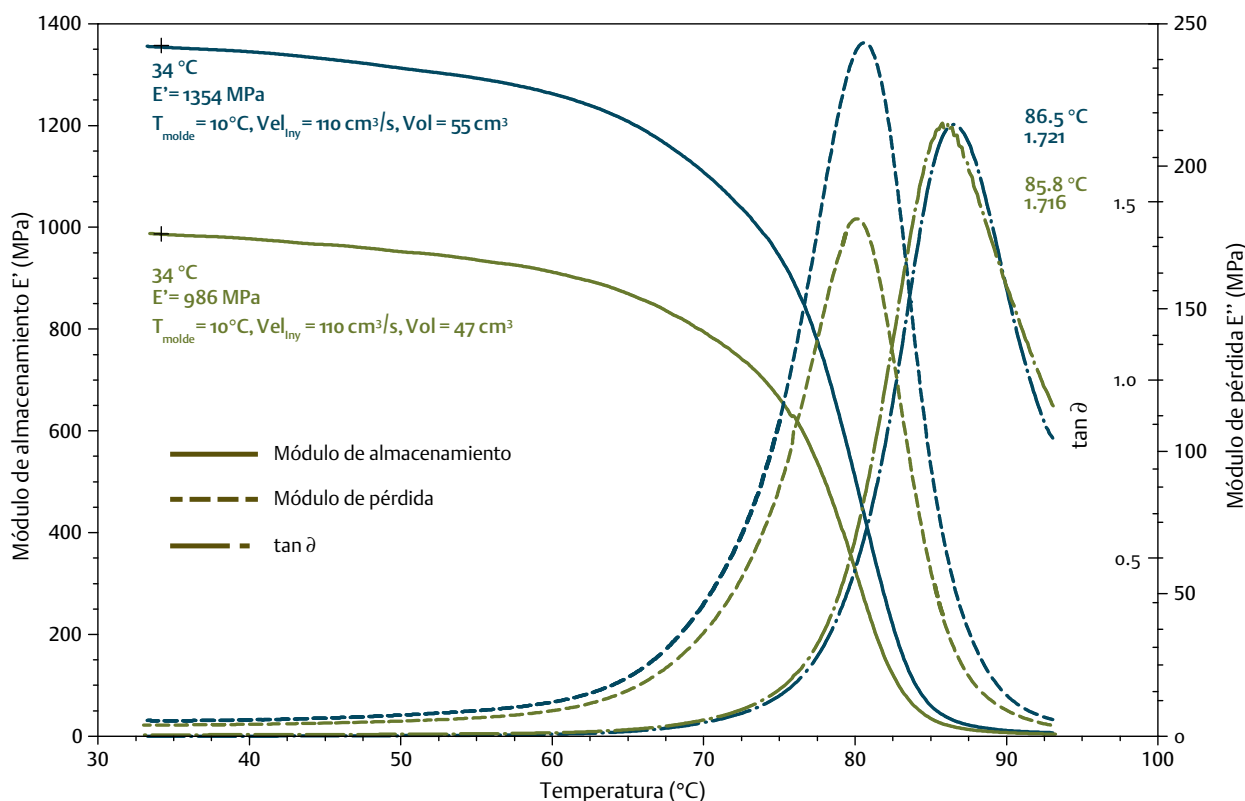


Figura 4.30. Gráfica comparativa de los termogramas DMTA de las piezas con mayores diferencias en el módulo de almacenamiento. Parámetros constantes de proceso: $T_{molde} = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Vel_{iny} = 110\text{ cm}^3/\text{s}$. El volumen de dosificación varió de 47 cm^3 a 55 cm^3 .

El módulo de almacenamiento de las piezas espumadas disminuye con la disminución del volumen de dosificación. Por otro lado, las placas con distribuciones celulares

no uniformes presentaron comportamientos diferenciados. Las secciones con densidades celulares más altas (sección C) tuvieron mayor módulo de almacenamiento respecto a muestras equivalentes con menores densidades celulares. Cuando el espesor de la piel de dos muestras es similar entre muestras producidas bajo condiciones de proceso diferentes, el núcleo celular contribuye a la respuesta mecánica de las muestras.

Por otro lado, los ensayos DMTA y DSC muestran que los parámetros de proceso utilizados tienen un discreto efecto en la T_g del polímero. En la tabla 4.15 se presentan los valores registrados de la T_g por medio del DSC. La diferencia registrada entre las condiciones estudiadas fue de 2.6 °C, mientras que las muestras con menor contenido de gas por unidad de volumen de polímero mostraron valores menores en la T_g (ver figura 4.31).

Tabla 4.15.

Efecto del volumen de dosificación en la T_g . Respuestas registradas por medio de termogramas DSC y la curva $\tan \delta$ del ensayo DMTA.

| Vol (cm ³) | Zona de muestreo | T_g (DSC) (°C) | T_g (DMTA) (°C) |
|---------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| 47 | A | 74.5 | 85.9 |
| | B | 74.5 | 86.0 |
| | C | 74.6 | 85.8 |
| | D | 74.0 | - |
| | E | 74.7 | - |
| 50 | A | 73.8 | 86.2 |
| | B | 74.0 | 86.4 |
| | C | 73.7 | 86.2 |
| | D | 73.6 | - |
| | E | 74.0 | - |
| 54 | A | 73.1 | 86.5 |
| | B | 73.2 | 86.4 |
| | C | 73.2 | 86.3 |
| | D | 72.1 | - |
| | E | 73.7 | - |

A este respecto, los ensayos DMTA no muestran diferencias significativas en la T_g entre las diferentes condiciones. Sin embargo, los valores de desfase $\tan \delta$ son ligeramente mayores en las zonas cercanas al punto de inyección. Esta pequeña diferencia puede ser atribuible a la baja proporción de N₂ disuelto en el polímero (0.26%). Con anterioridad Yoon & Cha [2001] reportaron que grandes cantidades de fluido supercrítico (SCF) pueden afectar las propiedades térmicas del polímero, y en este caso, los niveles de N₂ no llegaron a los niveles de saturación suficientes para afectar la T_g . Es importante mencionar que estas observaciones se efectuaron con polímeros expuesto durante largos periodos de tiempo a CO₂ en estado supercrítico a través de un proceso por etapas (*batch process*) mientras que el proceso de inyección toma solo unos cuantos segundos para disolver y difundir el gas en el polímero fundido.

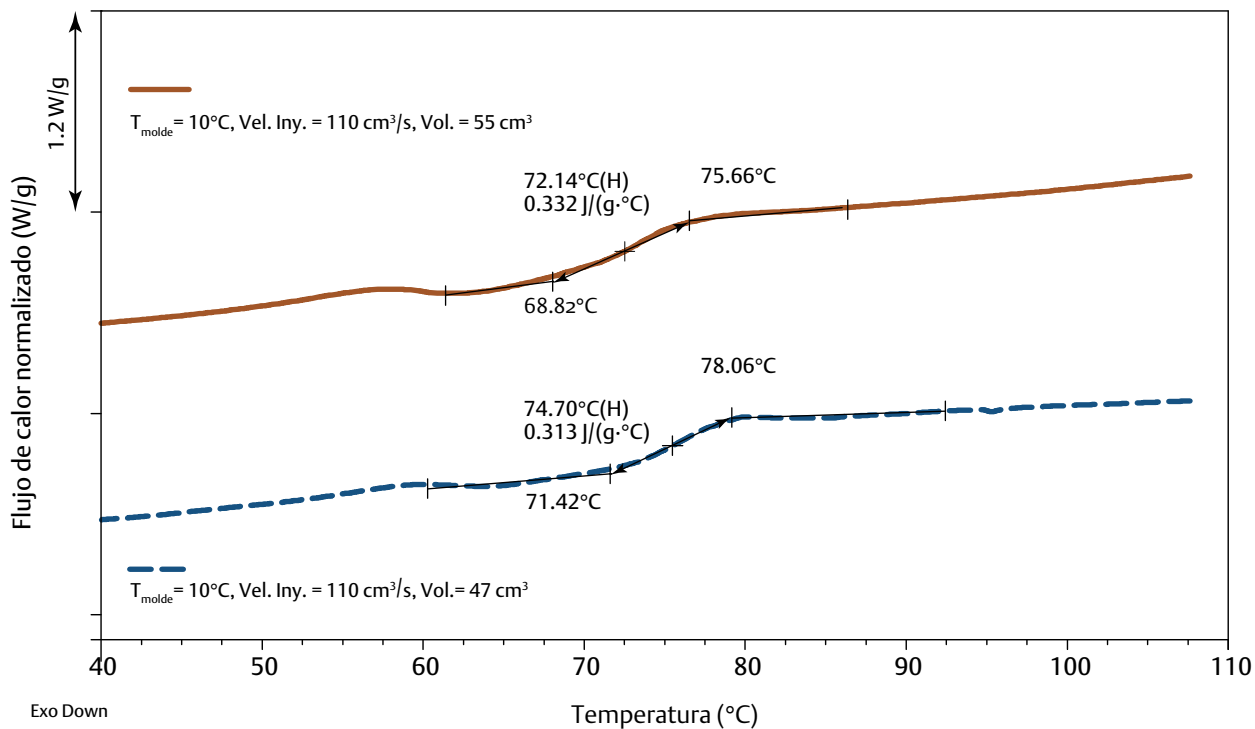


Figura 4.31. Gráfica comparativa de los termogramas DSC de las muestras con mayores diferencias en la T_g . Parámetros constantes de proceso: $T_{molde} = 10^{\circ}\text{C}$, $Vel_{iny} = 110\text{ cm}^3/\text{s}$. El volumen de dosificación varió de 47 cm^3 a 55 cm^3 .

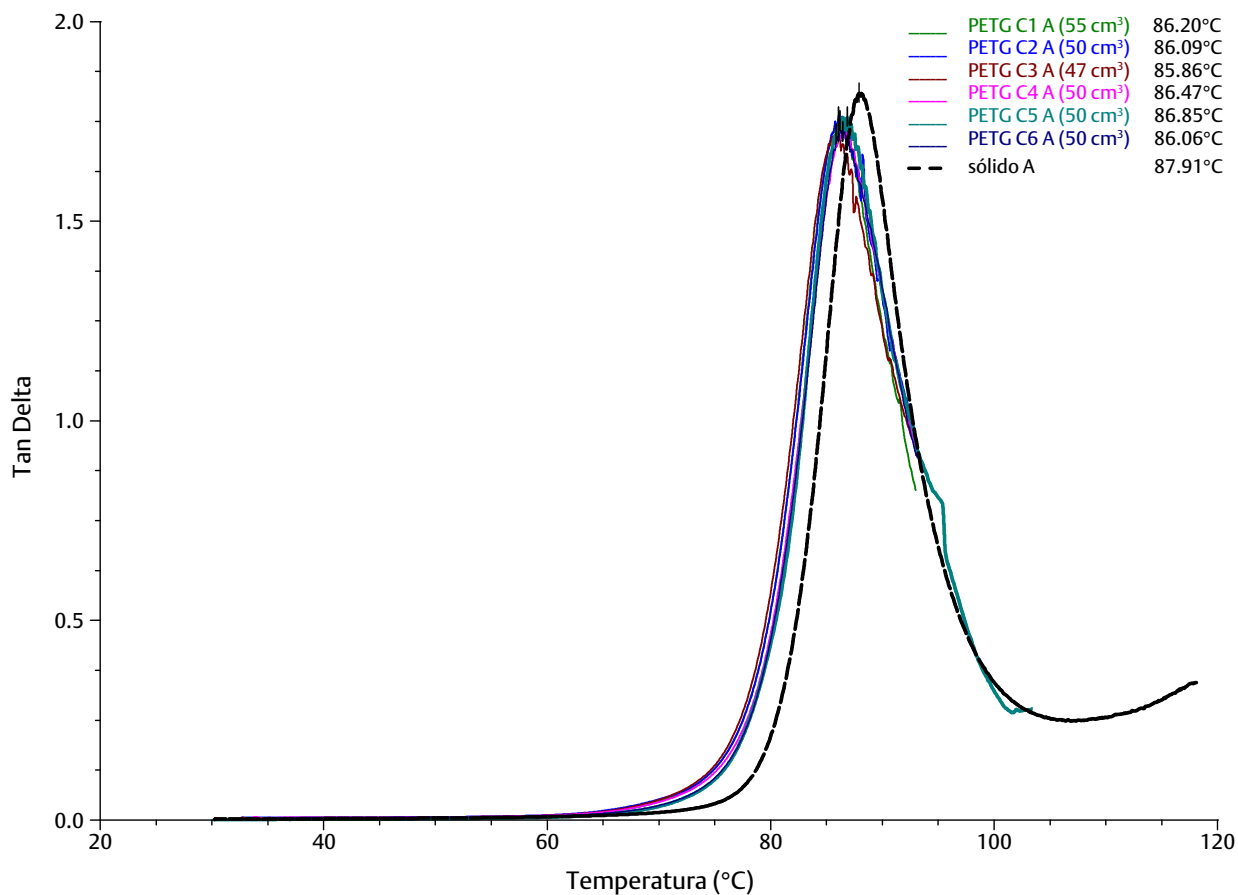


Figura 4.32. Gráfica comparativa de los termogramas DMTA de las diferencias en la T_g en muestras de PETG. Se efectuaron variaciones en el volumen de dosificación de 47 a 55 cm^3 .

Los ensayos DMTA también muestran otro pequeño efecto del volumen de dosificación en la T_g (ver figura 4.32). Cuanto menor sea el volumen de dosificación, menor es la T_g . También se observó que la velocidad de inyección no afecta de manera significativa a la T_g .

4.3.4. Propiedades mecánicas

De igual forma que con el EPBC, en este apartado se presentan los resultados de los ensayos a flexión y la verificación de los modelos teóricos para la predicción del módulo en espumas estructurales expuestos en el capítulo 2.

4.3.4.1. Ensayos de flexión en 3 puntos en probetas de PETG espumado físicamente

De igual forma que con el EPBC, una vez conocidas las estructuras celulares de las diferentes condiciones de inyección, se obtuvieron probetas prismáticas de las secciones extremas de las placas (secciones A y C), para realizar los ensayos de flexión.

En la figura 4.33 se presenta una comparativa de curvas tensión/deformación de 3 diferentes condiciones ensayadas, en donde la de mayor registro corresponde al material sólido, mientras que la intermedia corresponde a la condición de mejor desempeño en función de su espesor de piel y densidad celular, referidas en la tabla 4.16.

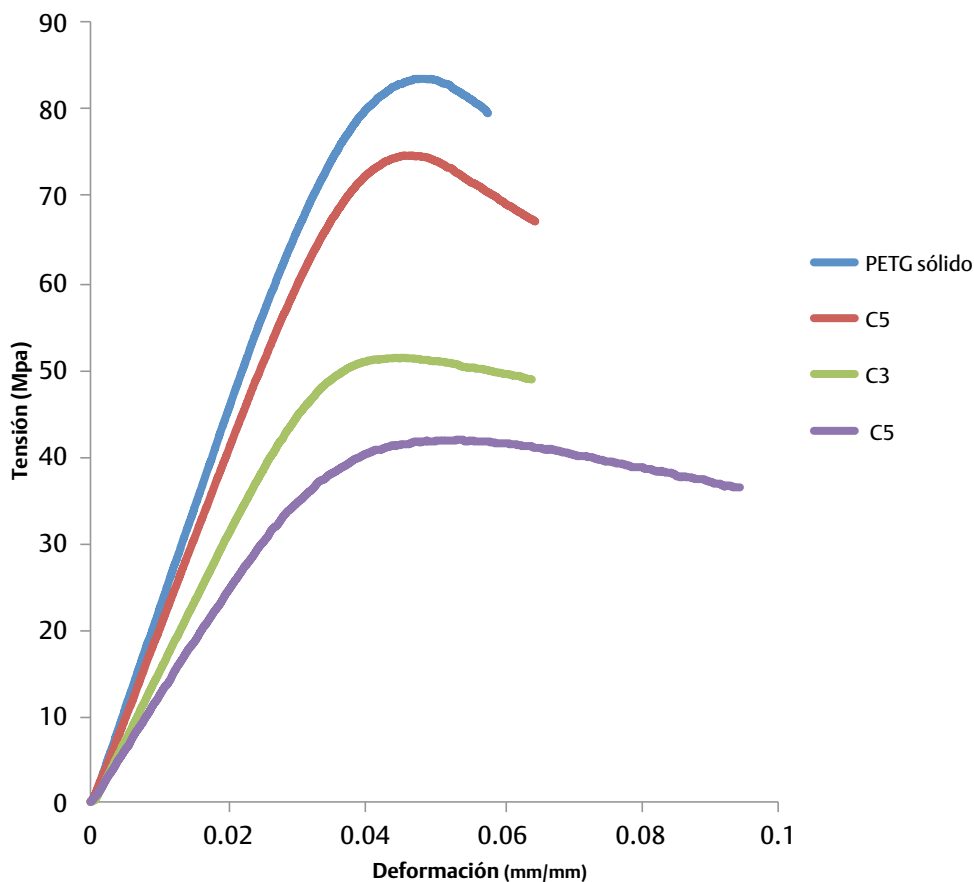


Figura 4.33. Gráfica comparativa de las curvas tensión/deformación de dos muestras de PETG obtenidas por espumación física en diferentes condiciones respecto a la curva del material de partida.

Tabla 4.16. Condiciones seleccionadas de PETG inyectado con sistema Mucell® y respuestas mecánicas a flexión respecto a la estructura celular.

| T_{molde} (°C) | Vel_{iny} (cm ³ /s) | Vol (cm ³) | Sección | E_{SF} (MPa) | s | σ_{max} (MPa) | s | E_{SF} específico (MPa cm ³ /g) | σ_{max} específica (MPa cm ³ /g) | N_0 (celdas/cm ³) | Espesor de piel (mm) | Tamaño promedio (μm) |
|----------------------------|--|---------------------------|---------|--------------------------|-----------|--------------------------------|-------------|---|---|------------------------------------|----------------------------|---|
| C1 | 20 | 110 | A | 2008 | 48 | 75 | 2.6 | 1768 | 66 | 1.8×10^4 | 0.84 | 189 |
| | | | C | 1971 | 126 | 69 | 4.9 | 1759 | 62 | 2.3×10^5 | 0.50 | 85 |
| C2 | 20 | 110 | A | 1980 | 97 | 70 | 3.3 | 1814 | 65 | 2.0×10^5 | 0.88 | 88 |
| | | | C | 1798 | 67 | 57 | 1.8 | 1711 | 55 | 1.8×10^7 | 0.36 | 24 |
| C3 | 20 | 110 | A | 1723 | 35 | 57 | 1.8 | 1707 | 56 | 4.3×10^6 | 0.52 | 59 |
| | | | C | 1626 | 48 | 52 | 2.2 | 1629 | 52 | 7.3×10^6 | 0.48 | 27 |
| C4 | 40 | 90 | A | 1884 | 6 | 64 | 0.6 | 1784 | 61 | 9.9×10^4 | 0.50 | 131 |
| | | | C | 1780 | 50 | 56 | 1.2 | 1735 | 55 | 1.9×10^7 | 0.60 | 28 |
| C5 | 40 | 110 | A | 1986 | 122 | 69 | 6.0 | 1828 | 64 | 7.5×10^4 | 0.88 | 124 |
| | | | C | 1718 | 18 | 54 | 1.8 | 1643 | 52 | 9.5×10^6 | 0.46 | 32 |
| C6 | 40 | 130 | A | 1957 | 80 | 69 | 4.0 | 1815 | 64 | 7.3×10^4 | 0.69 | 127 |
| | | | C | 1755 | 27 | 58 | 1.7 | 1676 | 55 | 1.2×10^7 | 0.36 | 33 |
| sólido | | | | 2336 | 19 | 84 | 0.48 | 1374 | 65 | | | |

En la tabla 4.16 se presentan los resultados de los ensayos de flexión en 3 puntos en los cuales se muestra que el valor del módulo está asociado a las condiciones de proceso y a las estructuras celulares resultantes. Como se observó con el EPBC, los espesores de piel presentan variaciones sustanciales a lo largo de la pieza, desde poco más de 3 hasta 9 décimas de milímetro, afectando la respuesta mecánica global del material entre una zona y otra de la misma condición procesada. Cabe aclarar que a pesar de las diferencias, en este material se formaron pieles con menores variaciones en comparación con el EPBC.

En lo referente al módulo elástico, las respuestas con menor variación absoluta (diferencia de 46 MPa), corresponde a la condición procesada con el molde a 20°C, la velocidad de inyección de 110 cm³/s, y un volumen de dosificación de 55 cm³, que es la condición con menor porcentaje de ahorro de material y que lógicamente tiene un desempeño mecánico similar al material sin espumar para cualquiera de las secciones estudiadas. En lo general, se aprecia también que las zonas alejadas del punto de inyección son aquellas que presentan las menores respuestas. A pesar de presentar las densidades celulares más finas, la condición inyectada con el menor volumen de dosificación también presenta pocas diferencias en la respuesta del módulo (97 MPa) aunque sus valores están por debajo de las piezas obtenidas con otras condiciones de proceso.

En PETG el factor determinante del comportamiento mecánico de las estructuras sándwich y que en definitiva gobierna la respuesta mecánica del sistema es el espesor de piel. En la figura 4.34 se ve claramente que en este caso conforme aumenta el espesor de piel aumenta el módulo. Aunque los valores específicos no aumentan en la misma proporción, la tendencia es similar al valor experimental.

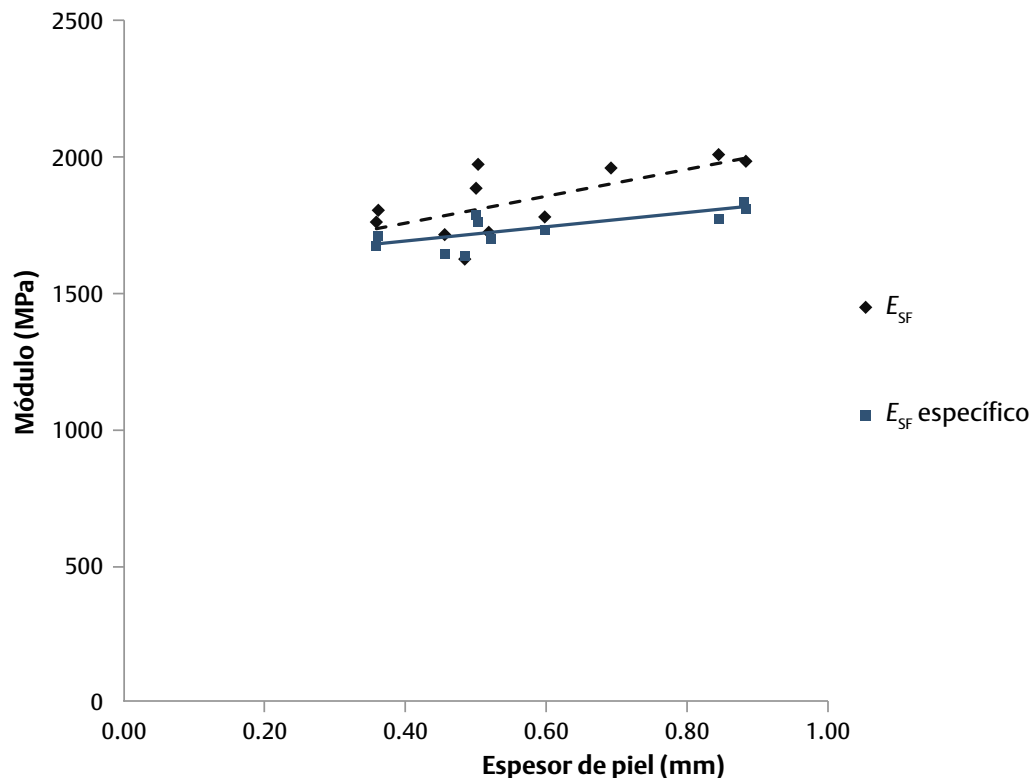


Figura 4.34. Gráfica comparativa de las respuestas del módulo elástico y el módulo específico de las espumas de PETG obtenidas por espumación física respecto al espesor de piel.

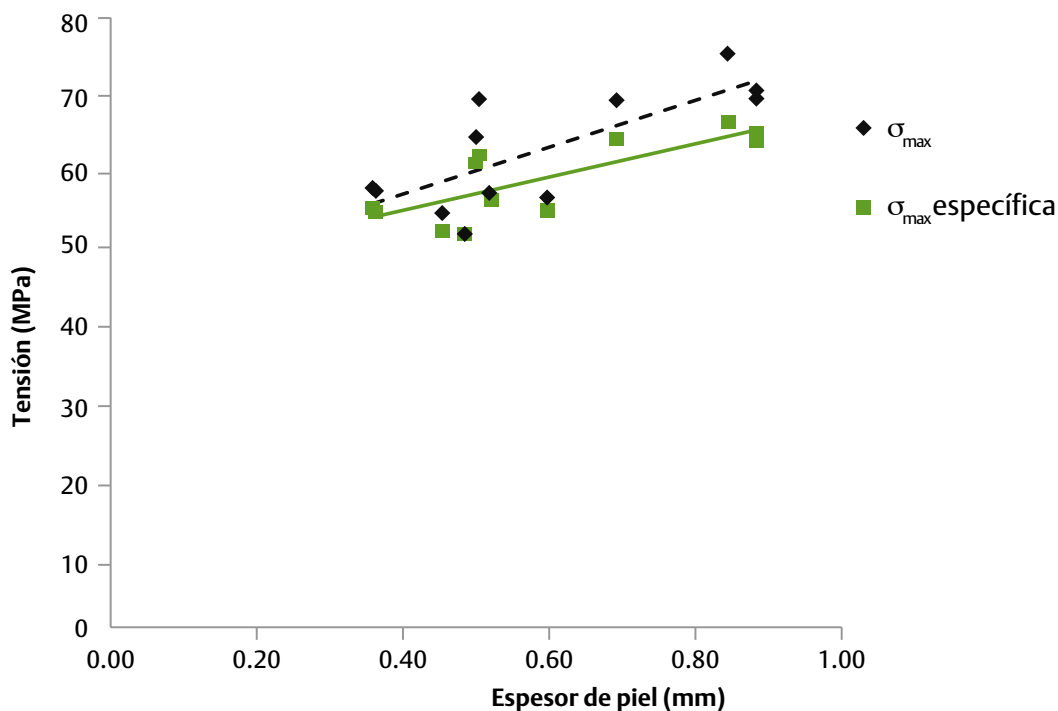


Figura 4.35. Gráfica comparativa de las respuestas de la tensión máxima a flexión y la tensión máxima específica de las espumas de PETG obtenidas por espumación física respecto al espesor de piel.

Aún así, se observa que ambas respuestas tienden a aumentar conforme aumenta el espesor de la piel, lo cual es esperable. Lo mismo ocurre con la tensión máxima y la tensión máxima específica, que se presenta en la figura 4.35.

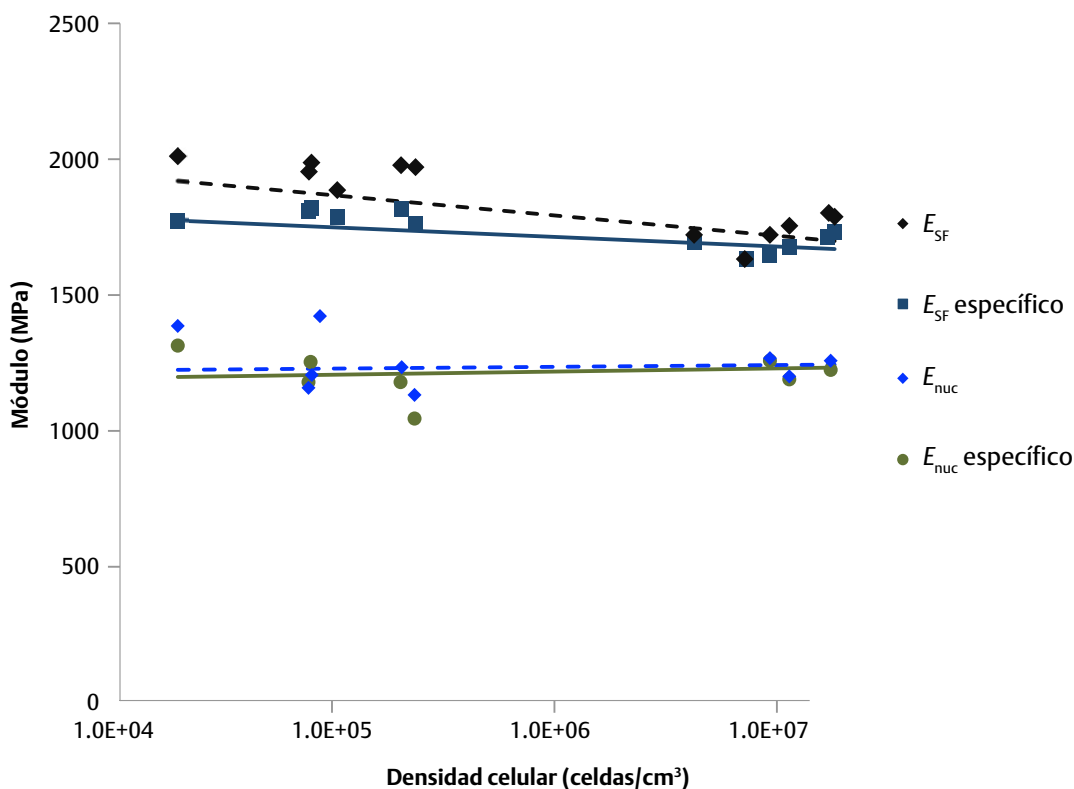


Figura 4.36. Gráfica comparativa de las respuestas del módulo elástico y el módulo específico de las espumas de PETG obtenidas por espumación física.

En la figura 4.36 se puede observar con mayor claridad la tendencia del módulo a disminuir con la densidad celular, mientras que el módulo específico si bien es menor, mantiene una tendencia invariante.

Asimismo, la respuesta mecánica de la espuma sin piel se mantiene prácticamente invariable, lo mismo que su correspondiente módulo específico, que presenta valores ligeramente más elevados en esta respuesta.

Por su parte, en la figura 4.37 se presenta la respuesta de la tensión respecto a la densidad celular. La tendencia de esta respuesta es a disminuir con las densidades celulares mayores. La tensión específica es menor que la máxima dado que la densidad

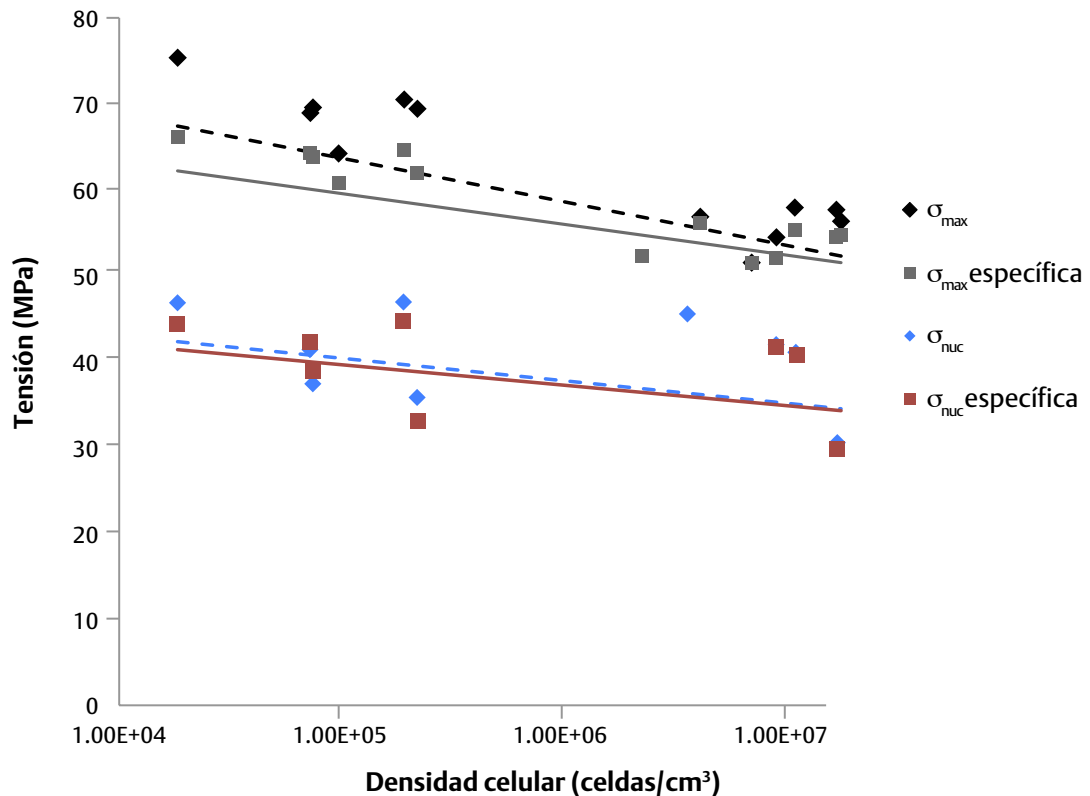


Figura 4.37. Gráfica comparativa de las respuestas de la tensión máxima a flexión y la tensión máxima específica de las espumas de PETG obtenidas por espumación física respecto a la densidad celular.

del PETG es mayor que 1 (1.27 g/cm^3). No obstante, a valores altos de densidad celular (zona derecha de la figura 4.37) los valores específicos y máximos son prácticamente coincidentes, debido a los cambios microestructurales producidos.

Por su parte, los ensayos de las espumas del núcleo sin piel muestran una tendencia de la tensión máxima a disminuir de forma moderada, ocurriendo lo mismo con la tensión específica que se mantiene en los mismo valores obtenidos experimentalmente.

En comparación con el EPBC las pocas variaciones de densidad aparente encontradas para el PETG, independientemente de las condiciones ensayadas hacen que la tendencia de las tensiones y módulos específicos sean similares a las máximas.

4.3.4.2. Aplicación de modelos para la predicción del módulo elástico en espumas de PETG espumadas físicamente

De igual forma que con el EPBC, se evaluaron los diferentes enfoques teóricos para la predicción del módulo elástico y los resultados se presentan en la tabla 4.17. De esta tabla se observa que hay mayor dispersión entre los valores con densidades celulares bajas, mientras que conforme aumenta la densidad, existe mejor ajuste entre modelos y valores experimentales.

Tabla 4.17.

Comparativa del módulo a flexión y las predicciones bajo los enfoques teóricos estudiados de espumas estructurales de PETG obtenidas por espumación física Mucell®.

| | Sección | E_{SF} (MPa) | Viga I de Hobbs (MPa) | Ley 2 ^a potencia (MPa) | Viga I de Throne (MPa) | Hobbs (modificado) (MPa) | E_{nuc} (MPa) | Hobbs espuma (MPa) |
|----|---------|-------------------|--------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------|
| C1 | A | 2008 | 1944 | 2000 | 1683 | 1811 | 1383 | 1444 |
| | C | 1971 | 1808 | 1863 | 1637 | 1721 | 1127 | 1528 |
| C2 | A | 1980 | 1747 | 1810 | 1553 | 1648 | 1232 | 1432 |
| | C | 1798 | 1597 | 1653 | 1440 | 1516 | 1250 | 1354 |
| C3 | A | 1723 | 1576 | 1653 | 1333 | 1450 | - | 1193 |
| | C | 1626 | 1516 | 1587 | 1303 | 1406 | - | 1187 |
| C4 | A | 1884 | 1816 | 1899 | 1460 | 1633 | - | 1186 |
| | C | 1780 | 1549 | 1610 | 1375 | 1459 | - | 1280 |
| C5 | A | 1986 | 1909 | 1979 | 1543 | 1722 | 1204 | 1207 |
| | C | 1718 | 1639 | 1708 | 1428 | 1531 | 1253 | 1305 |
| C6 | A | 1957 | 1857 | 1933 | 1520 | 1684 | 1159 | 1247 |
| | C | 1755 | 1619 | 1683 | 1431 | 1522 | 1200 | 1325 |

En la figura 4.38 se observa que las tendencias de los modelos evaluados en general subestiman el valor del módulo, como ya se observó con el EPBC espumado físicamente. De estas aproximaciones, las que tienen mayor concordancia con los datos experimentales son la ley de la segunda potencia propuesta por Zhang [2003] y el modelo de la viga I de Hobbs.

En lo que se refiere a la respuesta mecánica de los ensayos de la espuma sin piel, la aproximación de Hobbs para el cálculo del módulo de la espuma, si bien tiende a sobreestimar el valor del módulo, tiene una gran concordancia con los resultados experimentales por lo que se puede decir que es un modelo efectivo. En general, se aprecia que las tendencias entre los diferentes enfoques van en paralelo y que los cálculos a altas densidades celulares tienen menor dispersión. Por su parte, en la figura 4.39 se presenta la comparativa de los módulos respecto a los espesores de piel de las estructuras tipo sándwich. Al igual que lo observado en los datos experimentales, el módulo aumenta conforme aumenta el espesor de piel.

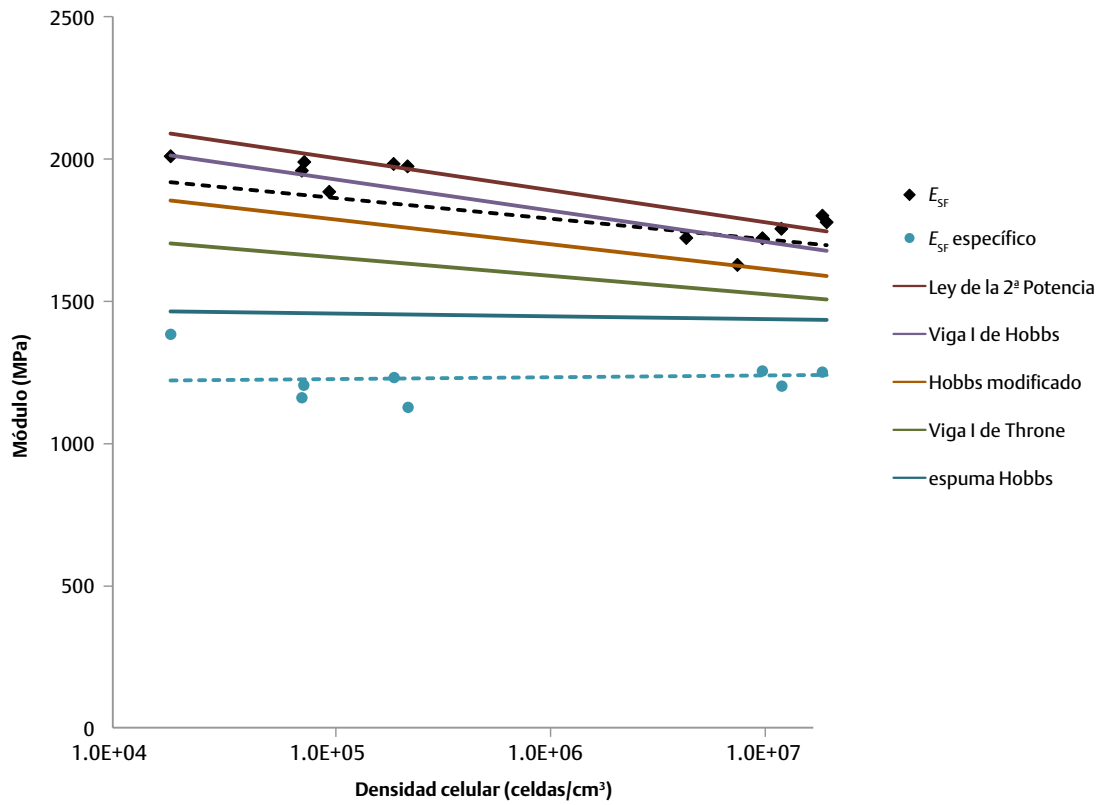


Figura 4.38. Gráfica comparativa de los enfoques teóricos para la predicción del módulo a flexión respecto a los valores experimentales en probetas de PETG espumadas con Mucell en función de la densidad celular.

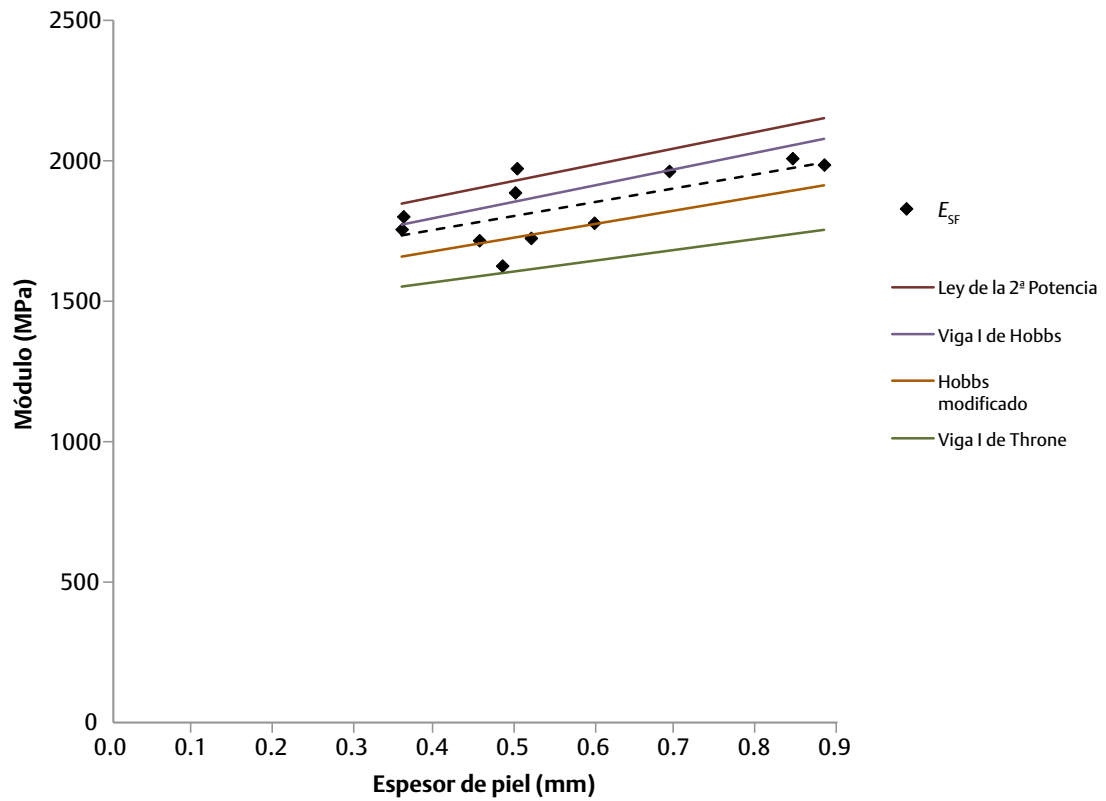


Figura 4.39. Gráfica comparativa de los enfoques teóricos para la predicción del módulo a flexión respecto a los valores experimentales en probetas de PETG espumadas con Mucell en función del espesor de piel.

En este caso se observa que también los modelos de la viga I de Hobbs y la ley de la 2ª potencia propuesta por Zhang tienden a sobreestimar el valor del módulo. Sin embargo, el modelo modificado de la viga de Hobbs es más aproximado que la ley de la 2ª potencia. En el modelo de la viga I de Hobbs se asume que tanto la piel como la densidad del núcleo es constante, y en efecto, las espumas obtenidas presentan estructuras celulares más homogéneas que las del EPBC espumado físicamente, al igual que espesores de piel más constantes, de ahí el buen ajuste del modelo. Por su parte a diferencia de la ley de la 2ª potencia, el cálculo efectuado con el modelo modificado de la viga I de Hobbs además de tomar en consideración las densidades de las pieles y sus espesores respecto al ratio de las densidades y espesores de la espuma estructural, también toma en consideración una pequeña zona de transición de la piel hacia el núcleo, pero conserva el mismo criterio de proporcionalidad entre densidades de espesores y pieles que el modelo original.

4.4. Espumación química de placa cuadrada de 5 mm de EPBC

Como se observó que este material espuma mal con Mucell® usando N_2 , nos enfocamos en observar los efectos del porcentaje de espumante químico. El fabricante recomienda usar 1% y 2.5% como límite máximo para espesores no mayores a 2 mm. Dado que este molde tiene una cavidad de mayor espesor, se usó una concentración de 5% como límite máximo y 2.5% como mínimo, ya que pruebas previas con 1% mostraron que la formación de espuma era mínima. Después se observó que la temperatura de molde no afecta significativamente las morfologías entre condiciones, aunque las densidades celulares más pequeñas se producían con bajas temperaturas de molde, así que se tomó como temperatura fija 65° C también para contrarrestar el efecto de la orientación. Asimismo se selecciona 65°C porque por un lado damos más tiempo a que se desarrolle la expansión celular (y el centro de la pieza estará más fluido durante más tiempo) y por otro al ser un material semicristalino contribuimos al desarrollo del máximo nivel de cristalinidad.

Por otro lado, dado que las variaciones de velocidad usadas en el experimento anterior con Mucell® (70, 90, 110 cm^3/s) no producen cambios muy apreciables en las estructuras celulares, se usaron velocidades con mayores diferencias (5, 30, y 110 cm^3/s), utilizando la intermedia de este segundo conjunto como base para el estudio de la morfología celular.

Una vez inyectadas las placas cuadradas de 5 mm se procedió a pesarlas para verificar el porcentaje de ahorro obtenido con las concentraciones de espumante químico definidas en el apartado de materiales y procedimientos experimentales. Tomando como referencia 43.6 g, que es el peso promedio de una placa sin espumar, se observó que el peso mínimo promedio logrado fue de 37 g y el máximo de 41 g, lo que implica ahorros de 16 % y 6 % respectivamente. A continuación se presenta el análisis de la influencia de los parámetros de inyección sobre la morfología celular y sus dimensiones asociadas.

4.4.1. Densidad aparente en placas cuadradas 5 mm por espumación química

Siguiendo una zonificación similar a la establecida para el estudio en placas inyectadas por espumación física, en la figura 4.40 se presenta esquemáticamente la distribución de densidades en las placas inyectadas de EPBC. Como es típico, con un mayor porcentaje de agente espumante la densidad aparente es menor. Se observan pocas diferencias entre las densidades de las zonas extremas de la pieza (Zonas A y C) respecto al punto de inyección. Con menor porcentaje de espumante químico (2.5%) se observa que la zona más alejada de la cavidad (zona C) presenta mayor densidad que la zona cercana al punto de inyección (lo mismo que la zona D), sin embargo con mayor cantidad de agente espumante (5%) se invierte la tendencia. Esto se atribuye a que por un lado, una menor cantidad de espumante produce una menor cantidad de sitios de nucleación y con ello hay menor expansión celular en el fondo de la cavidad.

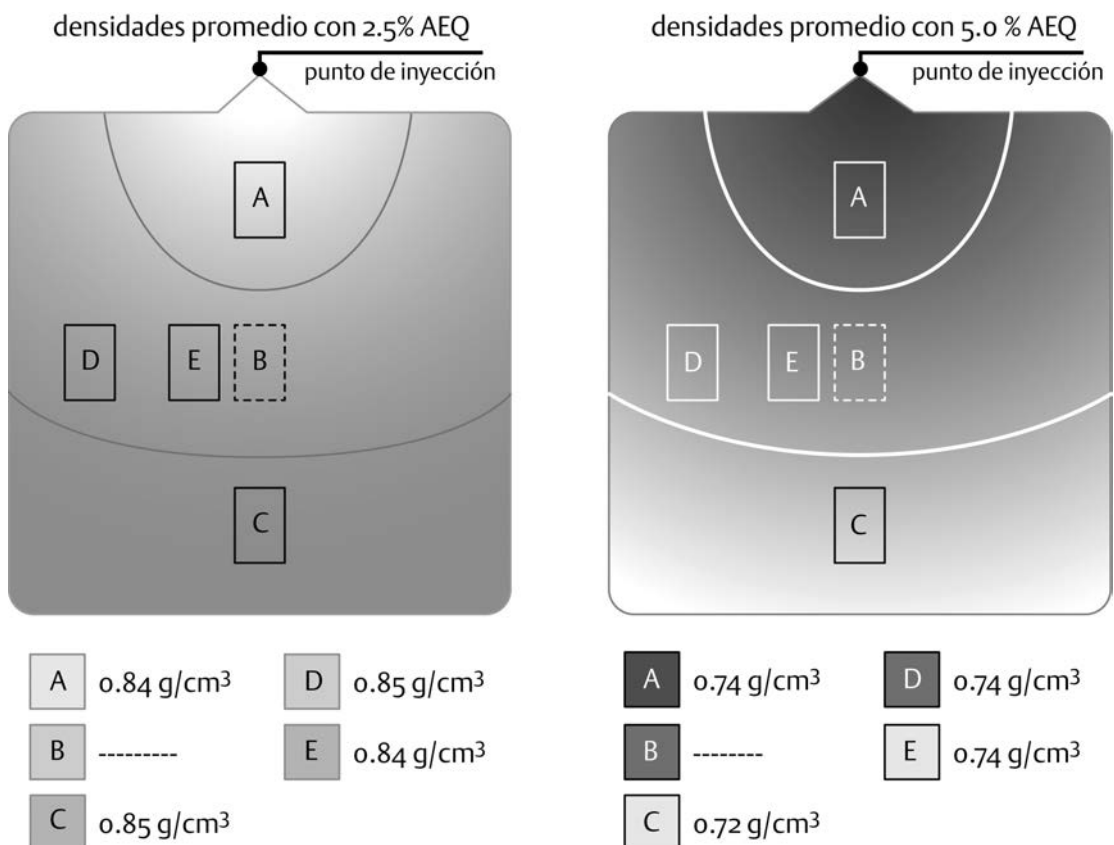


Figura 4.40. Esquema de seccionamiento para la obtención de las muestras para la medición de la densidad aparente en placas de EPBC inyectadas con agente espumante químico.

Por otro lado, con menor cantidad de agente espumante se obtiene una menor disminución en la viscosidad del material, lo cual trae mayor resistencia del fundido [Barzegari & Rodrigue, 2009] y con ello menor expansión. Dada la posición de las zonas D y E respecto al punto de inyección, sus densidades no presentan diferencias sensibles. Cabe aclarar que las densidades de las zonas D y E, tanto en el EPBC como el PETG se estudiaron con el objeto de relacionarlas con los ensayos de flexión efectuados en el sentido longitudinal del flujo y observar el efecto de la orientación.

4.4.2. Estudio de los efectos de los parámetros de inyección en la morfología celular y la fracción volumétrica de huecos

Las imágenes obtenidas por SEM presentan la típica estructura piel/núcleo, tipo sándwich (ver la figura 4.41). Las mediciones efectuadas a estas estructuras, que se presentan en los siguientes apartados, confirman que los agentes espumantes químicos producen espumas estructurales con pieles más gruesas que los agentes espumantes físicos [Xu, 2010; Barzegari & Rodrigue, 2009]. También se observan estructuras celulares poco distorsionadas si se comparan con las obtenidas por espumación física con N_2 en el presente estudio. Esto es indicador de una mejor solubilidad y difusividad del gas liberado por el agente espumante dentro del polímero fundido, en este caso, CO_2 .

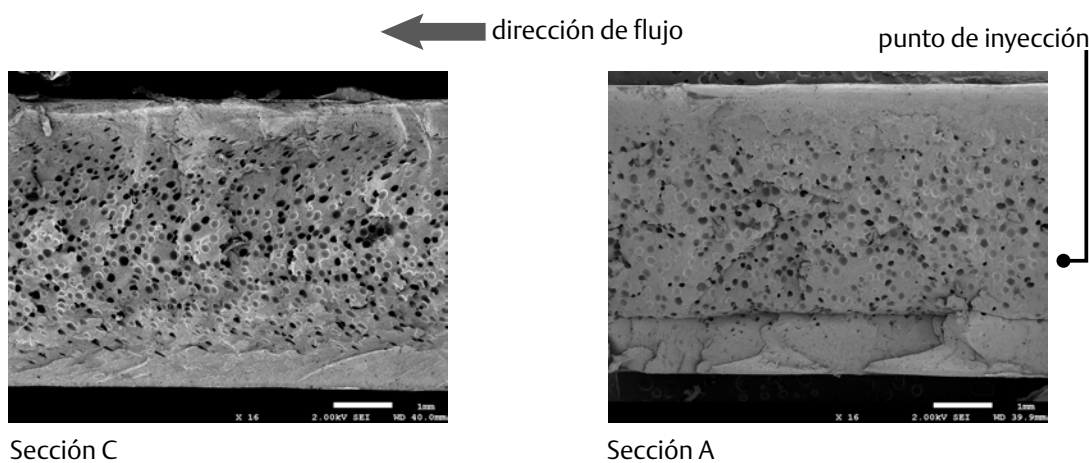


Figura 4.41. Micrografías SEM de una muestra espumada de EPBC obtenido por espumación química. Condiciones de procesamiento: $T_{molde} = 65^{\circ}C$; $Vel_{iny} = 110 \text{ cm}^3/s$; %AEQ. = 5.0.

En esta condición particularmente se observan pocas diferencias en el tamaño de celda aunque a simple vista se aprecian más celdas en la sección C, que es la más alejada del punto de inyección. A continuación se presentan los efectos que tienen los parámetros de inyección en la producción de espumas con agente espumante químico.

4.4.2.1. Efectos de la velocidad de inyección

En la figura 4.42 se presenta una comparativa entre las secciones más cercanas (sección A) y más alejadas (sección C) del punto de inyección. Se observa que a baja velocidad se presentan distorsiones en la zona más alejada del punto de inyección (sección C).

Se observa que durante el proceso de inyección, las bajas velocidades provocan arrastres de material ya espumado en el interior de la cavidad, afectando la estructura celular, con celdas de menor tamaño en el centro de la sección, pero con otras alargadas en las zonas cercanas a las pieles. Con el aumento en la velocidad de inyección la estructura celular se vuelve más homogénea debido a una mejor distribución de las celdas a lo largo de la cavidad. Si bien se registra un ligero aumento en el tamaño promedio de celda, se eliminan las distorsiones y desaparecen las celdas alargadas y los arrastres.

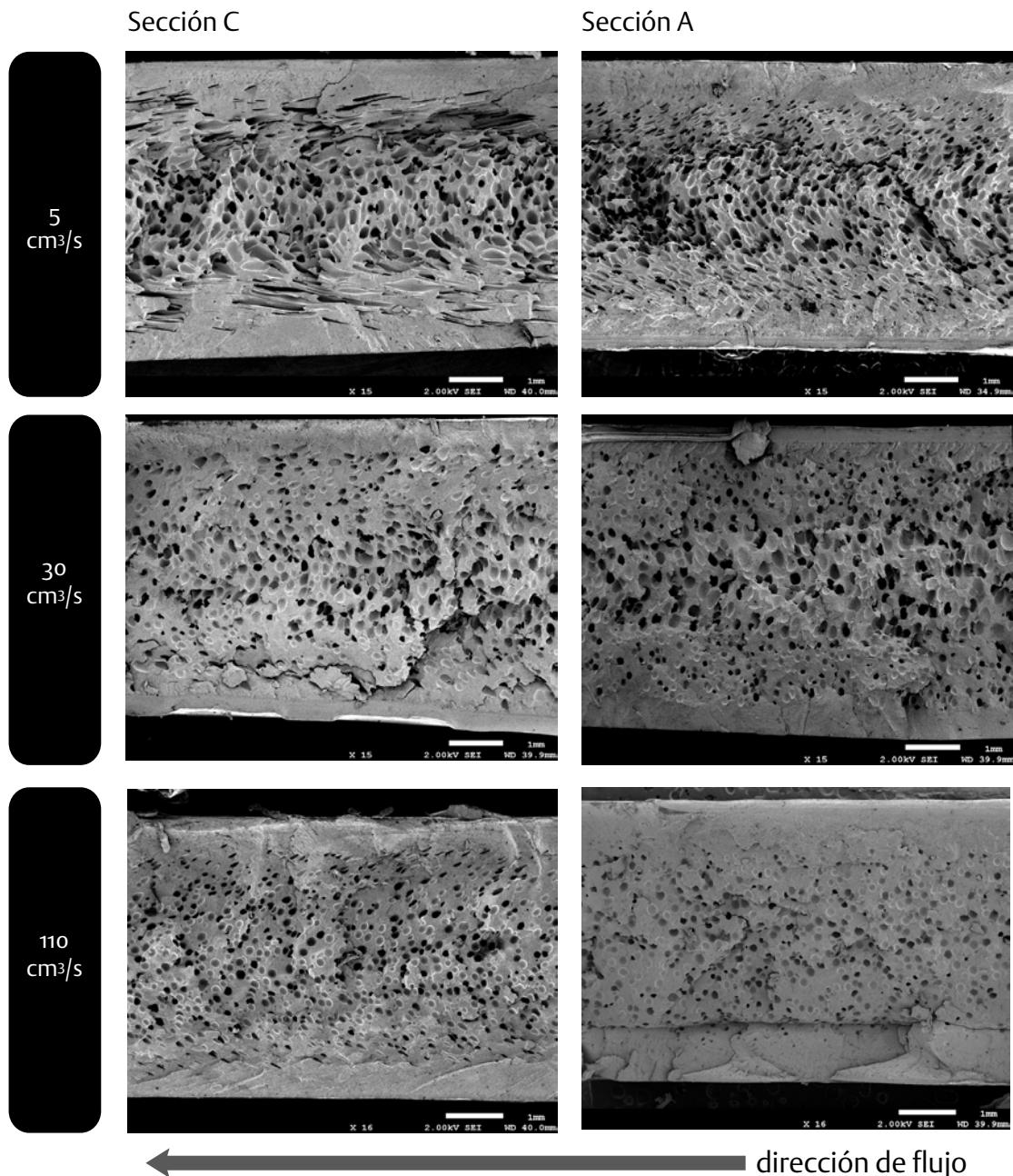


Figura 4.42. Micrografías SEM en las que se muestra el efecto de la velocidad de inyección en espumas de EPBC obtenidas por espumación química. Condiciones de procesamiento constantes: $T_{molde} = 65^{\circ}\text{C}$; % AEQ. = 5,0.

Por su parte, en la tabla 4.18 se presentan las cuantificaciones de la estructura celular de las secciones estudiadas. Se aprecia que el aumento de la velocidad de inyección trae un ligero aumento en el diámetro promedio de celda acompañado de la disminución en la densidad celular, pero el porcentaje de zona espumada (el núcleo) se hace más similar entre las zonas extremas de la pieza (A y C), y de igual forma lo hace el espesor de piel. A menores velocidades el porcentaje de núcleo presenta mayores diferencias entre dichas secciones. En lo referente a la fracción volumétrica de huecos, el incremento en la velocidad de inyección produce fracciones menores, lo que se traduce en mayores densidades aparentes. Asimismo, en la tabla 4.18 se aprecia que las secciones cercanas al punto de inyección (sección A) tienen mayor densidad aparente que las del fondo de la cavidad (sección C) que es debido al efecto de la entrada al molde [Gordillo, 2000].

Tabla 4.18.

Efecto de la velocidad de inyección en la estructura celular. Parámetros constantes de proceso: $T_{molde} = 65^{\circ}\text{C}$, % AEQ = 5.0.

| Vel_{iny} (cm^3/s) | Sección | ρ aparente (g/cm^3) | N_0 (celdas/ cm^3) | Tamaño promedio (μm) | Núcleo (%) | F_h |
|---|---------|---|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------|-------|
| 5 | A | 0.705 | 2.8×10^5 | 131 | 70 | 0.284 |
| | C | 0.685 | 2.2×10^5 | 135 | 76 | 0.280 |
| 30 | A | 0.699 | 1.2×10^5 | 150 | 77 | 0.256 |
| | C | 0.685 | 1.5×10^5 | 144 | 74 | 0.261 |
| 110 | A | 0.801 | 1.9×10^5 | 105 | 66 | 0.087 |
| | C | 0.769 | 2.7×10^5 | 103 | 71 | 0.123 |

4.4.2.2. Efectos de la temperatura de molde

La figura 4.43 se presenta una comparativa de imágenes obtenidas por SEM en las que se aprecia el efecto de la temperatura del molde en la estructura celular de placas inyectadas de EPBC. Se observa que con el molde a 25°C hay una mayor densidad celular que a 65°C , aunque el núcleo es ligeramente menor, es decir, hay pieles más gruesas a baja temperatura. El molde caliente permite la expansión del núcleo hacia las zonas cercanas a la pared del molde que todavía están viscosas y presentan menor resistencia del fundido. En este trabajo, debe considerarse que “la piel” se define como el espesor de la pieza que no ha espumado. También se observa que las celdas en las zonas lejanas al punto de inyección son más grandes, tanto a baja como alta temperatura de molde.

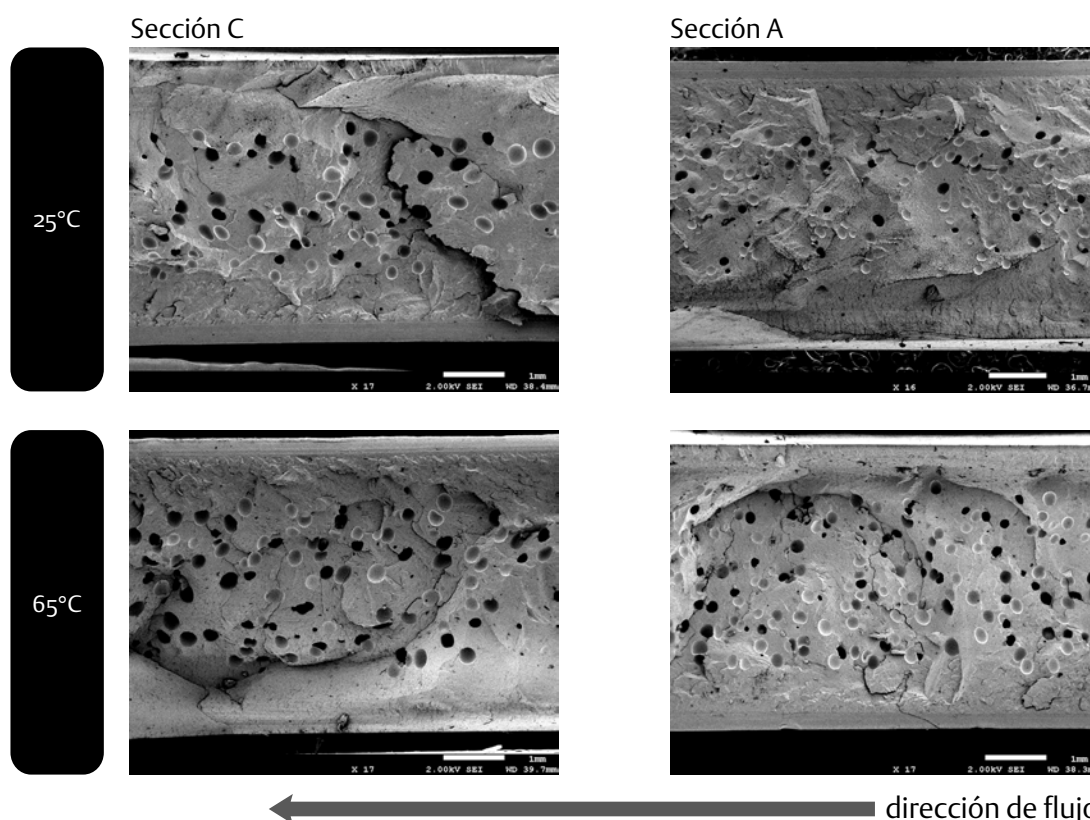


Figura 4.43. Micrografías SEM en las que se muestra el efecto de la temperatura de molde en espumas de EPBC obtenidas por espumación química. Condiciones de procesamiento constantes: $Vel_{iny} = 110 \text{ cm}^3/\text{s}$; % AEQ = 2.5.

Sin embargo con alta temperatura de molde se observan celdas más pequeñas en la zona cercana al punto de inyección. Al existir una menor viscosidad y una mayor cantidad de sitios de nucleación, esto favoreció la expansión celular en esta zona.

Las mediciones efectuadas en estas secciones que se presentan en la tabla 4.19 indican que en las mismas condiciones de bajo porcentaje de espumante químico y velocidad de inyección, el aumento de la temperatura de molde favoreció un ligero incremento en la densidad celular. Se observan mayores densidades celulares en las zonas cercanas al punto de inyección. Por su parte, el efecto de este parámetro del proceso sobre la fracción de huecos no es concluyente, siendo de mayor relevancia el efecto de la entrada.

También se observa que la densidad aparente en ambas secciones estudiadas de la pieza apenas varía, se mantiene cuasi constante. En cuanto al tamaño de celda, dado el bajo porcentaje de espumante, se observan pocas diferencias en el diámetro promedio medido en las zonas más alejadas del punto de inyección.

Tabla 4.19.

Efecto de la temperatura de molde en la estructura celular en espumas de EPBC obtenidas por espumación química. Parámetros constantes de proceso: $Vel_{iny} = 110 \text{ cm}^3/\text{s}$, % AEQ = 2.5.

| T_{molde} (°C) | Sección | ρ aparente (g/cm ³) | N_0 (celdas/cm ³) | Tamaño promedio (μm) | Núcleo (%) | F_h |
|----------------------------|---------|---|------------------------------------|---|---------------|-------|
| 25 | A | 0.848 | 2.8×10^4 | 146 | 54 | 0.136 |
| | C | 0.858 | 1.9×10^4 | 180 | 56 | 0.101 |
| 65 | A | 0.844 | 4.7×10^4 | 135 | 61 | 0.121 |
| | C | 0.844 | 2.2×10^4 | 185 | 57 | 0.106 |

4.4.2.3. Efecto del porcentaje de agente espumante químico

En la figura 4.44 se aprecia el efecto del porcentaje del agente espumante químico. Es notoria la diferencia del tamaño de celda así como la densidad celular, la cual está referida en la tabla 4.20. Si bien ya se comentó que a baja velocidad existe un arrastre de material enfriado en la zona más alejada del punto de inyección, se observa que 2.5% de agente espumante es adecuado para lograr morfologías finas con poca distorsión.

Con el aumento en el porcentaje de agente espumante aumenta la cantidad de gas que se disuelve en el polímero fundido. Asimismo, aumenta la cantidad de sitios de nucleación, lo que a su vez consigue igualmente un incremento en la cantidad de celdas. Respecto a esto, Barzegari y Rodrigue [2009] argumentan que el elevado número de celdas consume el gas disuelto disponible en el polímero, consiguiéndose celdas de tamaño más reducido, además de que con una mayor cantidad de espumante químico se incrementa el efecto plastificante, lo que acompaña una reducción en la temperatura de transición vítrea y en la viscosidad del polímero.

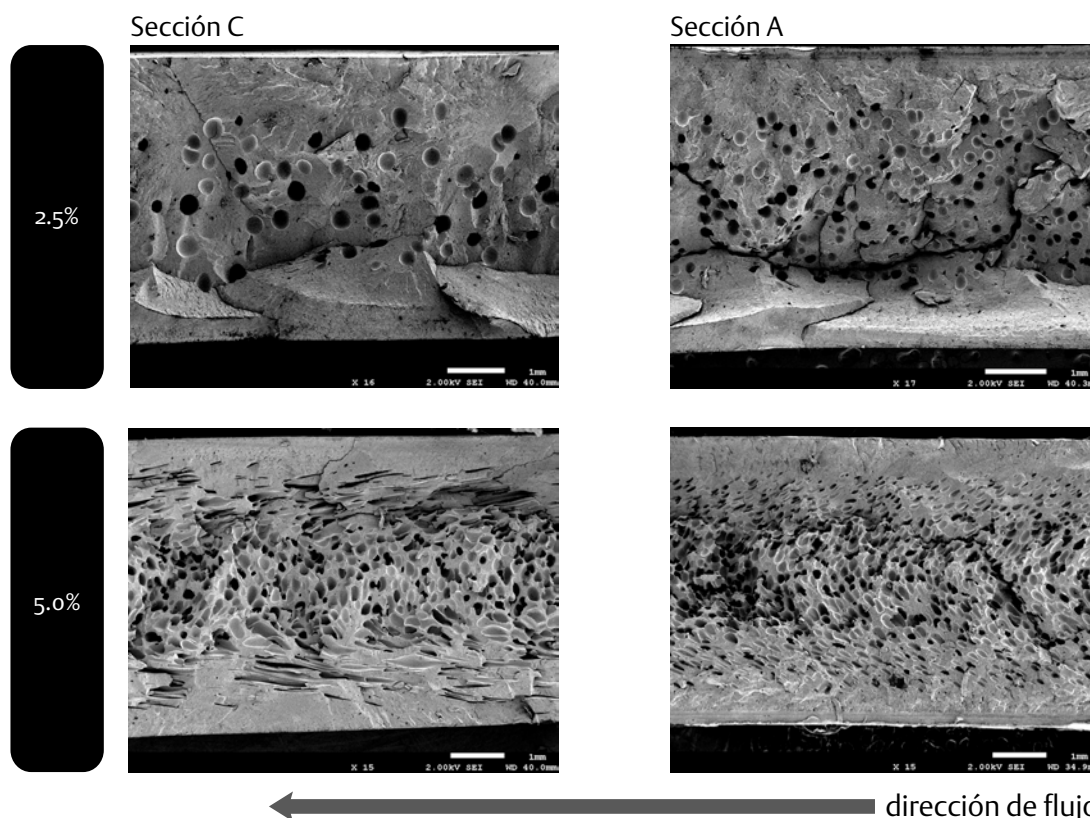


Figura 4.44. Micrografías SEM en las que se muestra el efecto del porcentaje de agente espumante químico en espumas de EPBC. Condiciones de procesamiento constantes: $T_{molde} = 65^{\circ}C$; $Vel_{iny} = 5 \text{ cm}^3/s$.

En la tabla 4.20 se presentan las cuantificaciones de las estructuras celulares de las secciones estudiadas. En lo que se refiere al diámetro promedio de celda, a pesar de que su valor en las zonas cercanas al punto de inyección el valor es similar, se aprecia que disminuye considerablemente en las zonas más lejanas (sección C) de la cavidad del molde. Si no consideramos el efecto local de la entrada en piezas inyectadas, un mayor contenido de agente espumante tiende a favorecer estructuras más finas y densas.

Tabla 4.20.

Efecto del porcentaje de agente espumante químico en la estructura celular en espumas de EPBC obtenidas químicamente. Parámetros constantes de proceso: $T_{molde} = 65^{\circ}C$; $Vel_{iny} = 5 \text{ cm}^3/s$.

| AEQ (%) | Sección | ρ aparente (g/cm ³) | N_0 (celdas/cm ³) | Tamaño promedio (μm) | Núcleo (%) | F_h |
|---------|---------|--------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|------------|-------|
| 2.5 | A | 0.812 | 7.3×10^4 | 137 | 57 | 0.143 |
| | C | 0.833 | 1.1×10^4 | 228 | 58 | 0.138 |
| 5.0 | A | 0.705 | 2.8×10^5 | 131 | 70 | 0.284 |
| | C | 0.685 | 2.2×10^5 | 135 | 76 | 0.280 |

También se observan mayores diferencias en el porcentaje de núcleo de estas condiciones y lo mismo con la fracción de huecos, que aumenta con el incremento en el porcentaje de agente espumante. En el caso de la densidad celular, esta aumenta en un orden de magnitud al aumentar el agente espumante. Estos resultados confirman la hipótesis inicial de altos niveles de agente espumante por encima de lo recomendado por

el fabricante dado el importante espesor de la pieza. Si bien en las condiciones que hasta el momento se han presentado los diámetros promedio están por arriba de los 100 μm , dimensión tomada industrialmente como límite superior para considerar a una espuma microcelular, en el presente estudio con agentes espumantes químicos se obtuvieron espumas cercanas a dicha referencia.

En la tabla 4.21 se presentan las condiciones con las que se obtuvieron estructuras celulares finas y homogéneas con sus respectivas características (figura 4.42 *vid supra* p. 114). A pesar de que a bajas velocidades de inyección hay mayores densidades celulares, se toma como velocidad óptima 30 cm^3/s en virtud de que a esta velocidad no hay arrastres y distorsiones en la estructura celular además de que a 5 y 110 cm^3/s se produce una mayor anisotropía en el resultado global.

Tabla 4.21.

Parámetros optimizados de proceso: $T_{\text{molde}} = 65^\circ\text{C}$, $Vel_{\text{iny}} = 30 \text{ cm}^3/\text{s}$, % AEQ = 5.0%.

| Sección | ρ aparente (g/cm^3) | N_0 (celdas/ cm^3) | Tamaño promedio (μm) | Núcleo (%) | F_h |
|---------|---|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------|-------|
| A | 0.699 | 1.2×10^5 | 150 | 77 | 0.256 |
| C | 0.685 | 1.5×10^5 | 144 | 74 | 0.261 |

4.4.3. Caracterización mecánica

Una vez conocidos los resultados del análisis morfológico de las estructuras celulares de las diferentes condiciones de inyección, se obtuvieron probetas prismáticas de las secciones extremas de las placas (secciones A y C), dado que son las que presentan mayores diferencias a lo largo de la sección, y en ellas se efectuaron los ensayos de flexión en 3 puntos y de impacto Charpy que se presentan a continuación.

4.4.3.1. Ensayos de flexión en 3 puntos en probetas de EPBC espumado químicamente

De igual forma que con el EPBC espumado físicamente, se efectuaron los ensayos de flexión en 3 puntos de las probetas de EPBC espumado químicamente. En la figura 4.45 se presenta una comparativa de dichas curvas en 3 diferentes condiciones, en donde la de mayor registro corresponde al material sólido, mientras que la intermedia corresponde a la condición de mejor desempeño en función de su espesor de piel y densidad celular (C6). Asimismo, se presenta una curva correspondiente a los ensayos de espuma sin piel de la condición 6.

Se aprecia que en este caso la respuesta de la condición 6 es cercana a la del sólido aunque se traslapa una vez que se rebasa la zona elástica y se grafica por debajo de la respuesta del material sólido. En lo que respecta a la curva de la espuma sin piel, se observa un comportamiento algo más dúctil, caracterizado por una mayor deformación.

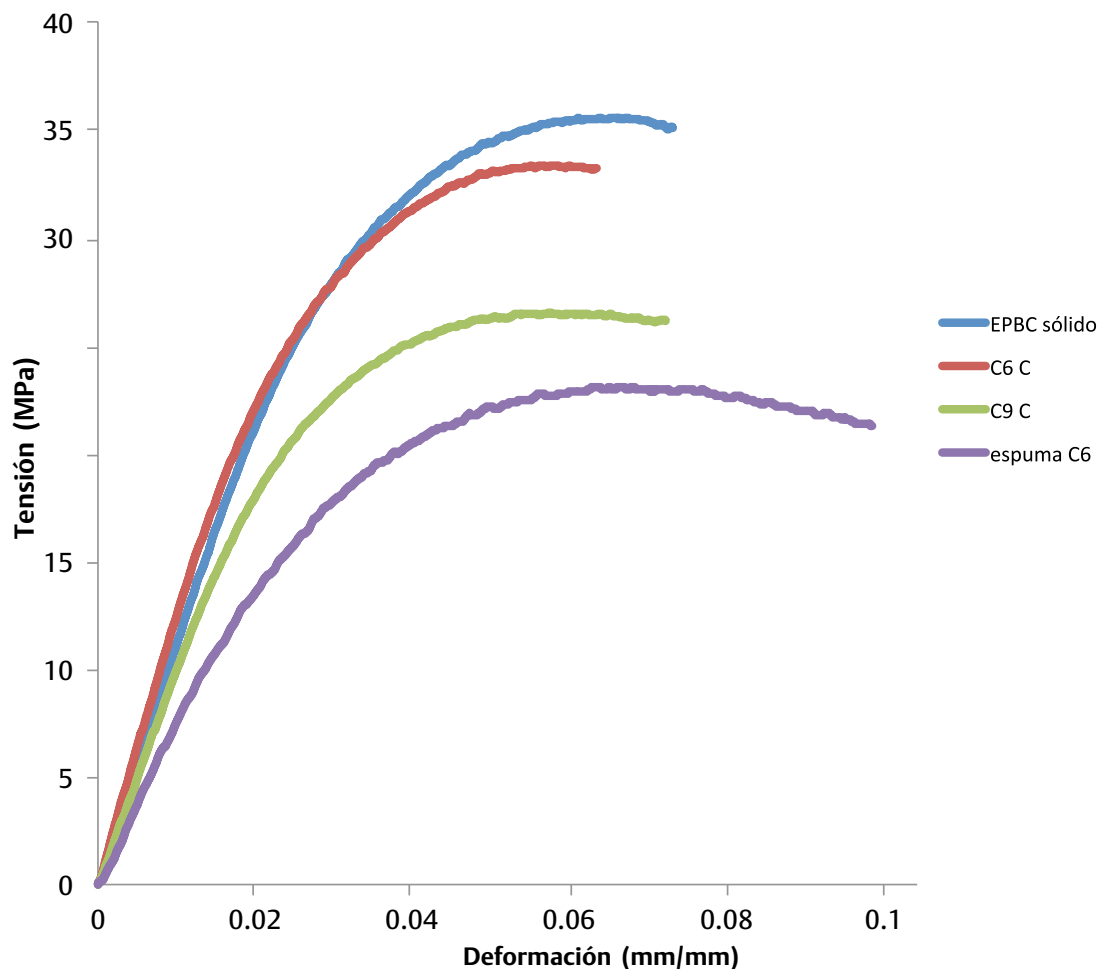


Figura 4.45. Gráfica comparativa de las curvas tensión/deformación de dos muestras de EBPC obtenidas por espumación química en diferentes condiciones, respecto a la curva del material de partida.

En la tabla 4.22 se presentan los resultados de los ensayos de flexión en 3 puntos de las condiciones seleccionadas para el análisis morfológico junto con las condiciones de proceso, y su morfología celular resultante. Como ya se ha expuesto antes, las variaciones del módulo y la tensión máxima de todas las condiciones dependen de la estructura morfológica generada en cada caso, principalmente el espesor de piel y densidad celular.

En cuanto al espesor de piel, se presentan algunas variaciones a lo largo de la pieza, afectando la respuesta mecánica del material entre las distintas zonas dentro de cada probeta. La condición con menos diferencia entre probetas extremas (20 MPa), se inyectó con el molde a 65°C, baja velocidad de inyección (5 cm³/s) y con bajo porcentaje de espumante químico (2.5%). La piel de las estructuras tipo sándwich es la que gobierna la respuesta mecánica, y esto se aprecia claramente en la figura 4.46, tanto en la respuesta del propio módulo como la del módulo específico.

Se observa que el módulo va en ascenso conforme aumenta el espesor de la piel, lo cual es esperable no obstante el módulo específico de las espumas estructurales muestra mayor variabilidad con ligera tendencia a disminuir. Ello es lógico por cuanto aquellas espumas de mayor espesor de piel tienen también mayor densidad, de forma que la tendencia experimental queda compensada.

Tabla 4.22. Condiciones seleccionadas de EPBC espumado con agente químico y respuestas mecánicas a flexión respecto a la estructura celular.

| T_{molde} (°C) | Vel_{iny} (cm ³ /s) | AEQ (%) | Sección | E_{SF} (MPa) | s | σ_{max} (MPa) | s | E_{SF} específico (MPa cm ³ /g) | σ_{max} específica (MPa cm ³ /g) | N_0 (celdas/cm ³) | Espesor de piel (mm) | Tamaño promedio (μm) |
|----------------------------|--|---------|---------|--------------------------|-----|--------------------------------|-----|---|---|------------------------------------|----------------------------|---|
| C3 | 110 | 2.5 | A | 1111 | 5 | 32 | 0.6 | 1312 | 37 | 2.8×10^4 | 1.20 | 146 |
| | | | C | 1088 | 30 | 32 | 0.4 | 1265 | 37 | 1.8×10^4 | 1.02 | 180 |
| C6 | 5 | 2.5 | A | 1271 | 50 | 32 | 0.7 | 1545 | 39 | 7.3×10^4 | 1.08 | 137 |
| | | | C | 1291 | 20 | 34 | 0.4 | 1568 | 41 | 1.1×10^4 | 1.04 | 228 |
| C7 | 30 | 2.5 | A | 1505 | 49 | 36 | 0.1 | 1820 | 44 | 5.4×10^4 | 1.00 | 126 |
| | | | C | 1470 | 13 | 36 | 0.6 | 1770 | 44 | 1.7×10^4 | 1.04 | 203 |
| C8 | 110 | 2.5 | A | 1204 | 139 | 33 | 0.5 | 1441 | 39 | 4.7×10^4 | 0.89 | 135 |
| | | | C | 1320 | 43 | 34 | 1.3 | 1562 | 40 | 2.2×10^4 | 1.03 | 185 |
| C9 | 5 | 5.0 | A | 1173 | 43 | 29 | 0.8 | 1650 | 29 | 2.8×10^5 | 0.79 | 131 |
| | | | C | 1046 | 80 | 26 | 1.3 | 1500 | 26 | 2.2×10^5 | 0.63 | 135 |
| C10 | 30 | 5.0 | A | 1228 | 90 | 27 | 2.3 | 1694 | 27 | 1.2×10^5 | 0.60 | 150 |
| | | | C | 1276 | 49 | 27 | 1.4 | 1787 | 27 | 1.5×10^5 | 0.68 | 144 |
| C11 | 110 | 5.0 | A | 1044 | 64 | 28 | 0.6 | 1354 | 28 | 1.9×10^5 | 0.84 | 105 |
| | | | C | 938 | 65 | 27 | 0.6 | 1229 | 27 | 2.7×10^5 | 0.70 | 103 |
| sólido | | | | 1205 | 75 | 36 | 1.0 | 1374 | 40 | | | |

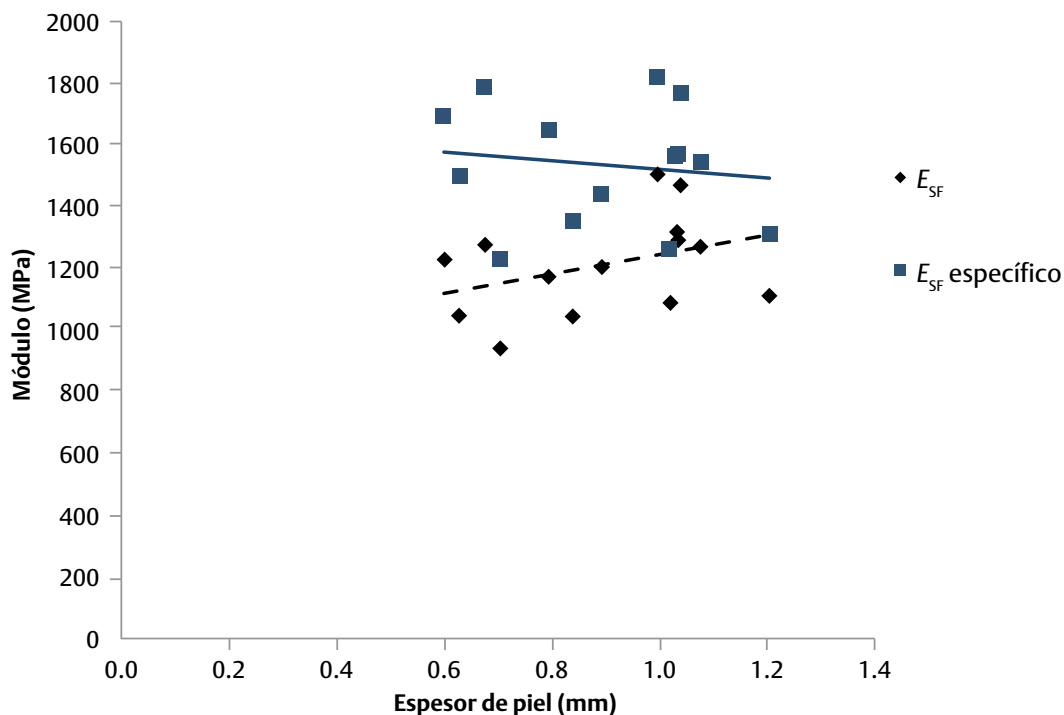


Figura 4.46. Gráfica comparativa de las respuestas del módulo elástico y el módulo específico de las espumas de EBPC obtenidas por espumación química respecto al espesor de piel.

Algo similar ocurre con la tensión máxima, que se presenta en la figura 4.47, aunque en este caso, tanto la tensión máxima como la específica tienden a aumentar con el incremento del espesor de piel. En el presente caso, se advierte que el espesor de piel depende más de la expansión celular producida por la concentración de agente espumante químico que por efecto de los otros parámetros del proceso.

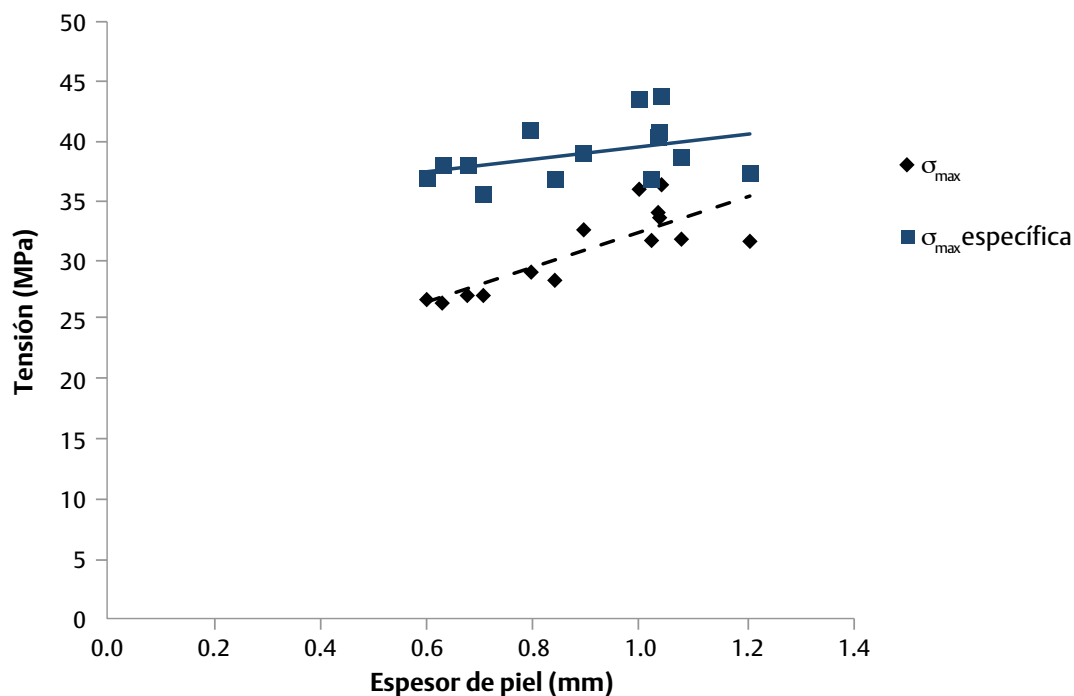


Figura 4.47. Gráfica comparativa de las respuestas de la tensión máxima a flexión y la tensión máxima específica de las espumas de EBPC obtenidas por espumación química respecto al espesor de piel.

El incremento tanto de la tensión experimental como de la específica ponen de manifiesto que la tensión máxima de la probeta depende fundamentalmente de la consecución de un determinado espesor mínimo de piel. La cuestión es que a espesores muy grandes (sólido), la tensión no aumenta más. Es decir, se llega a un máximo. A diferencia con lo observado con este material espumado físicamente, en donde las zonas alejadas del punto de inyección presentaron las respuestas del módulo más bajas y las morfologías más finas, en este caso no se aprecia una tendencia clara entre zonas extremas.

En la figura 4.48 se puede observar con mayor claridad la tendencia del módulo a disminuir con la densidad celular de la espuma sin piel, para el caso, y en menor medida para el módulo específico que se mantiene casi constante. Como es de esperarse, las respuestas del módulo específico tienden a ser mayores que la del material de partida, y en este caso, a diferencia con las piezas obtenidas por espumación física, la tendencia de esta respuesta es a disminuir de manera muy ligera para la estructura sándwich. En lo referente a la espuma, los módulos disminuyen conforme aumenta la densidad celular.

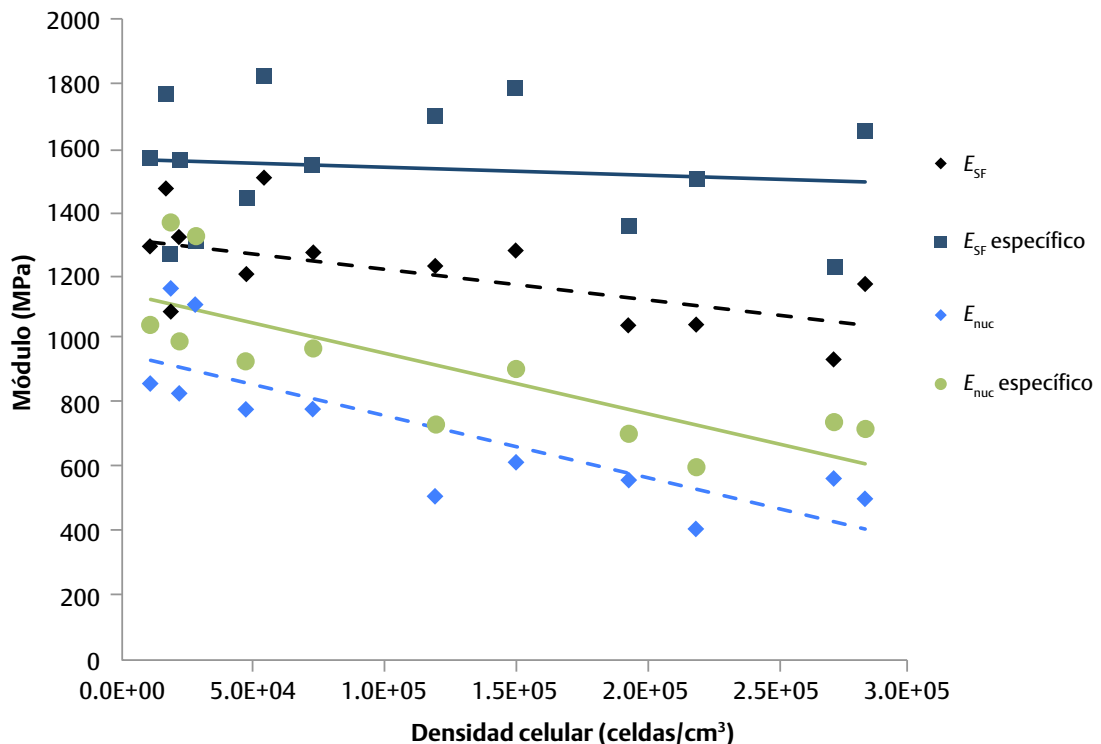


Figura 4.48. Gráfica comparativa de las respuestas del módulo elástico y el módulo específico de las espumas de EBPC obtenidas por espumación química.

Por su parte, en la figura 4.49 se presenta la respuesta de la tensión máxima respecto a la densidad celular. Al igual que en la respuesta del módulo elástico, la tensión máxima tiende a disminuir ligeramente con la densidad celular.

Se aprecia a su vez que la tensión específica es mayor y también va en descenso con densidades celulares más elevadas aunque la tendencia de caída es moderada comparada con la de la tensión máxima, tanto de la estructura sándwich como de la espuma sin piel. En la estructura sándwich, la variación observada es mínima.

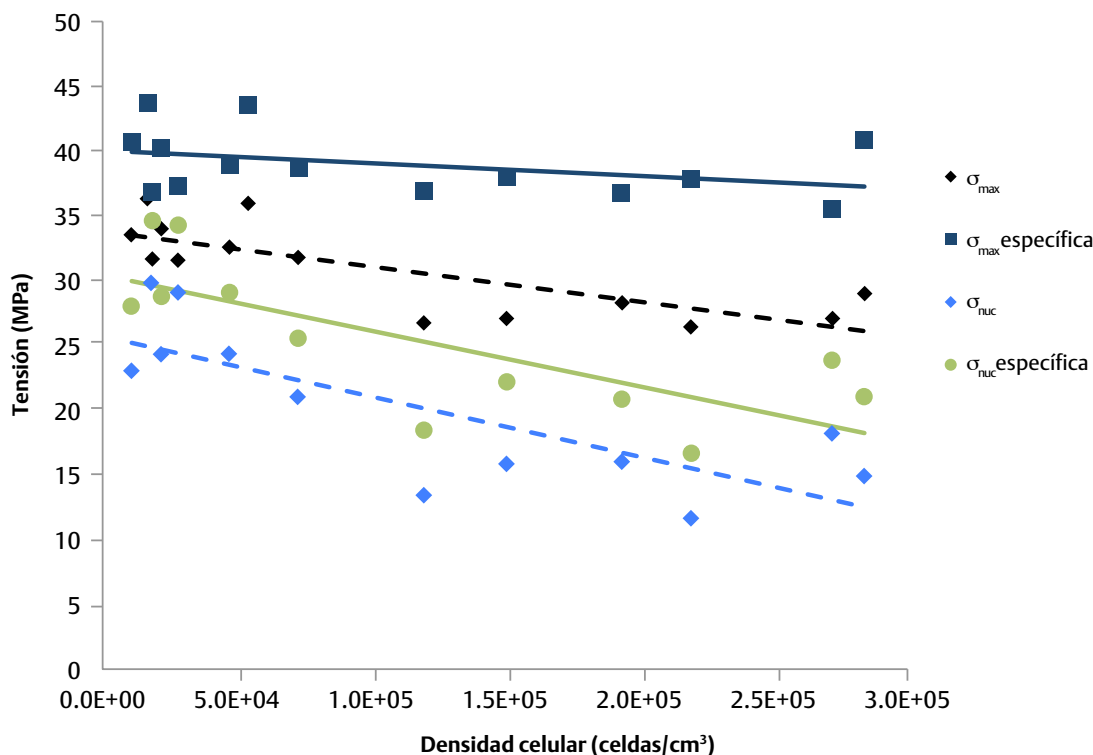


Figura 4.49. Gráfica comparativa de las respuestas de la tensión máxima a flexión y la tensión máxima específica de las espumas de EBPC obtenidas por espumación química respecto a la densidad celular.

4.4.3.2. Aplicación de modelos para la predicción del módulo elástico en espumas de EPBC espumadas químicamente

En lo que respecta a enfoques teóricos para la predicción del módulo elástico, los resultados de los cálculos se presentan en la tabla 4.23.

Como se ha encontrado previamente, en la figura 4.50 se observa que las tendencias de los modelos evaluados en general subestiman el valor del módulo. De estas aproximaciones, las que tienen mayor concordancia con los datos experimentales son la Ley de la segunda potencia propuesta por Zhang, et al. [2003] y el modelo de la viga I de Hobbs. En el caso de la Ley de la Segunda Potencia, la tendencia es a acercarse al valor experimental conforme aumenta la densidad celular, mientras que el modelo de la viga I de Hobbs se acerca pero de forma menos pronunciada a los valores experimentales conforme aumenta la densidad celular. Asimismo, se observa que a menores densidades celulares hay mayor dispersión entre los valores experimentales. A este respecto, debe hacerse mención que la mayor dispersión obtenida en la caracterización mecánica experimental en comparación con el EPBC y el EPBC Mucell conlleva a un peor ajuste de los modelos teóricos.

Haciendo la comparación de estas aproximaciones respecto al espesor de piel (ver figura 4.51) se observa que de igual forma los enfoques teóricos se ajustan por debajo de los valores experimentales aunque el enfoque de la Ley de la Segunda Potencia sigue la tendencia en paralelo y no converge, como en la gráfica anterior. Sin embargo, se observa que conforme aumenta el espesor de piel, las otras aproximaciones teóricas tienden a normalizarse, esto es, se aproximan el valor del sólido

Tabla 4.23.

Comparativa del módulo a flexión de probetas de EPBC espumado químicamente y las predicciones bajo los enfoques teóricos estudiados.

| | Sección | E_{SF} (MPa) | Viga I de Hobbs (MPa) | Ley 2ª potencia (MPa) | Viga I de Throne (MPa) | Hobbs (modificado) (MPa) | E_{nuc} (MPa) | Hobbs espuma (MPa) |
|-----------------|---------|-------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------|
| C ₃ | A | 1111 | 1185 | 1194 | 1123 | 1154 | 1113 | 900 |
| | C | 1088 | 1190 | 1196 | 1160 | 1175 | 1161 | 962 |
| C ₆ | A | 1271 | 1160 | 1179 | 1061 | 1110 | 783 | 885 |
| | C | 1291 | 1158 | 1177 | 1063 | 1110 | 864 | 895 |
| C ₇ | A | 1505 | 1159 | 1177 | 1072 | 1115 | - | 901 |
| | C | 1470 | 1165 | 1181 | 1082 | 1123 | - | 913 |
| C ₈ | A | 1204 | 1161 | 1177 | 1095 | 1128 | 780 | 931 |
| | C | 1320 | 1176 | 1188 | 1118 | 1147 | 832 | 962 |
| C ₉ | A | 1173 | 1011 | 1063 | 796 | 900 | 503 | 617 |
| | C | 1046 | 957 | 1009 | 766 | 858 | 409 | 625 |
| C ₁₀ | A | 1228 | 984 | 1030 | 827 | 903 | 510 | 667 |
| | C | 1276 | 991 | 1041 | 803 | 894 | 616 | 658 |
| C ₁₁ | A | 1044 | 1087 | 1124 | 933 | 1009 | 562 | 704 |
| | C | 938 | 1056 | 1094 | 914 | 984 | 566 | 693 |

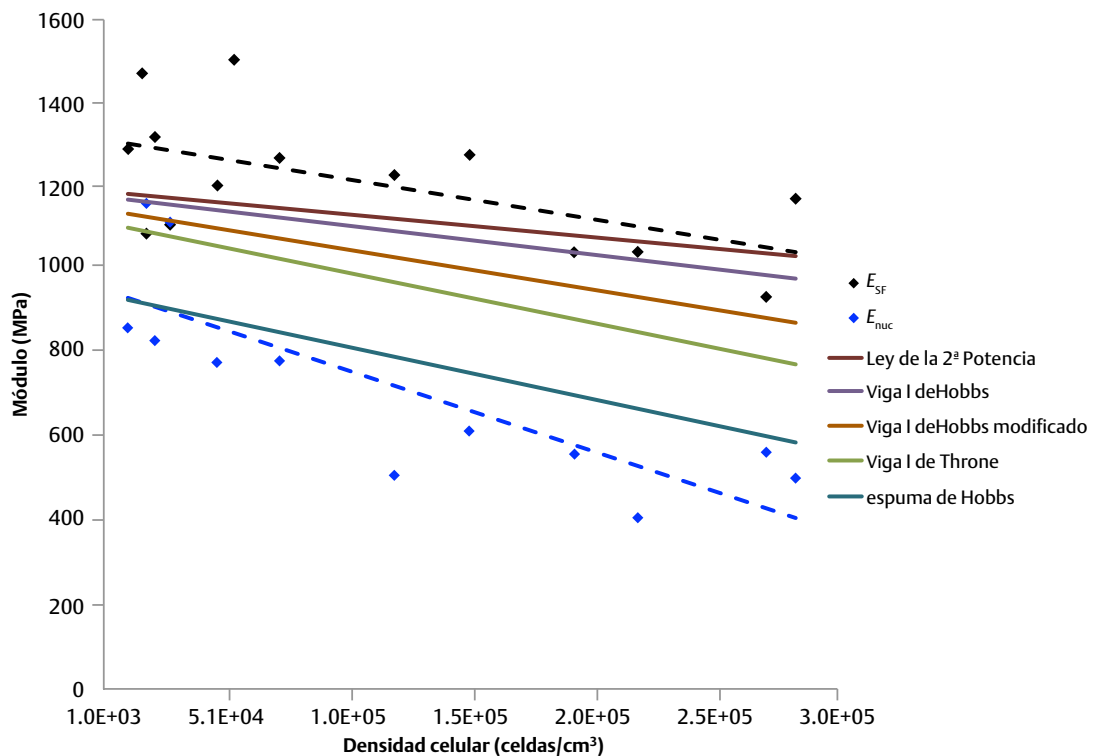


Figura 4.50. Gráfica comparativa de los enfoques teóricos para la predicción del módulo a flexión respecto a los valores experimentales en probetas de EPBC espumadas con agente químico.

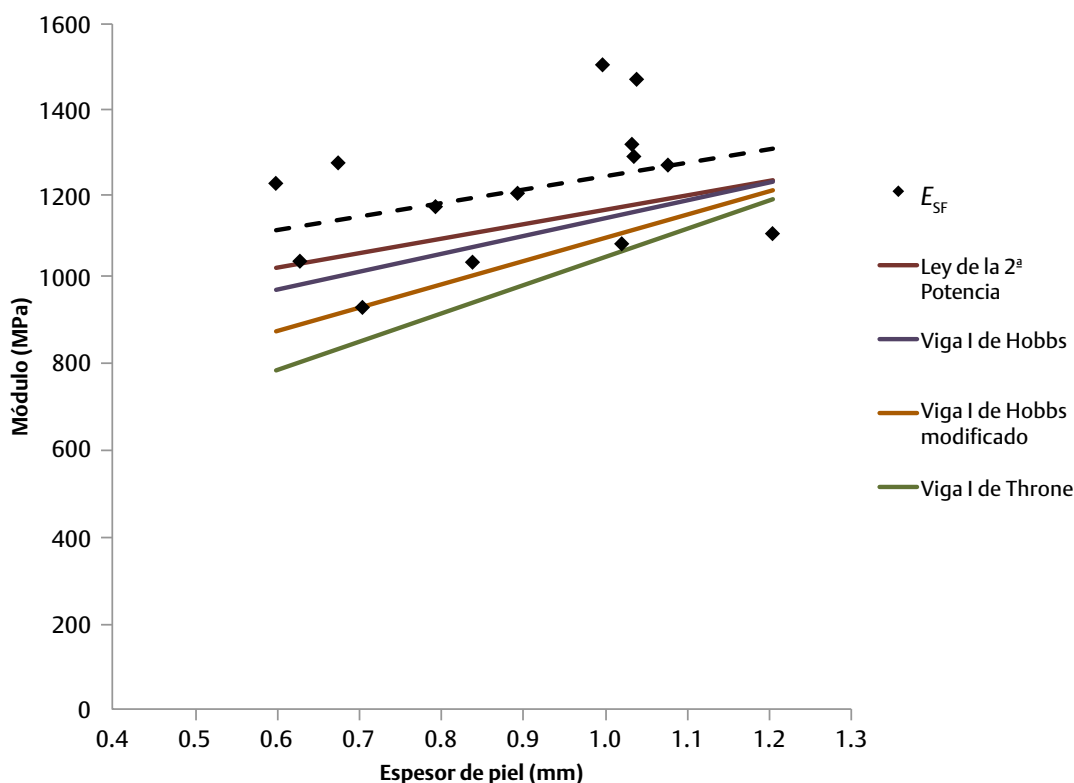


Figura 4.51. Gráfica comparativa de los enfoques teóricos para la predicción del módulo a flexión respecto a los valores experimentales en probetas de EPBC espumadas con agente químico en función del espesor de piel.

La efectividad de los modelos está dada por los supuestos de partida para su cálculo. En el caso de la ley de la 2ª potencia, este modelo no toma en consideración las variaciones de la densidad entre la piel y el núcleo, lo que se entiende como una espuma homogénea entre las pieles, y esto se verifica dado que hay una menor dispersión conforme aumenta la densidad celular y a su vez hay mayor homogeneidad en los espesores de piel. En lo que respecta al modelo de la viga I de Hobbs, se parte del supuesto de que la densidad del núcleo y de las pieles es homogénea en cada zona, condición que se cumple en las espumas estructurales de EPBC espumadas químicamente de este estudio. En el caso de la viga I de Hobbs modificada, el modelo considera una zona de transición entre la piel y el núcleo, sin embargo en el caso de esta espuma estructural, dicha transición es muy pequeña y por ello es despreciable su efecto para este cálculo. En el caso del modelo de la viga I de Throne, se asume que existe una variación continua entre la piel y el centro de la espuma estructural, lo cual, como se ha encontrado en la literatura [Chen, *et al.*, 2009], no es el caso de las espumas estructurales, las cuales por lo general tienen un núcleo con una densidad casi constante.

4.4.3.3. Ensayos de impacto Charpy en placas cuadradas de EPBC espumado químicamente

Los ensayos de impacto de las probetas de EPBC se efectuaron a una temperatura de 23 °C. Las probetas se maquinaron en el sentido transversal al flujo de acuerdo a lo descrito en el capítulo de materiales y métodos experimentales.

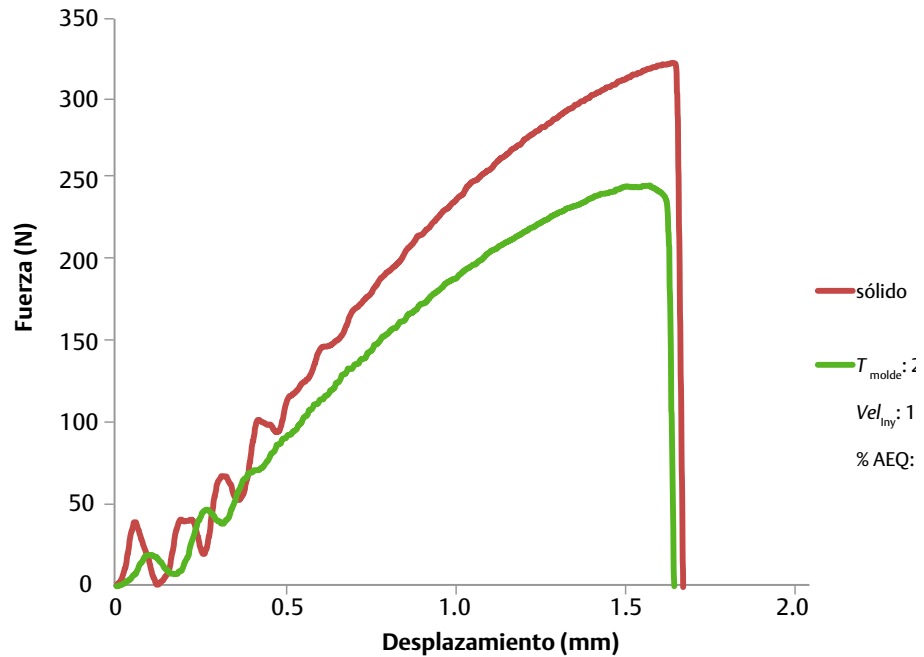


Figura 4.52. Gráfica de una curva típica fuerza vs desplazamiento de impacto tomada de los ensayos efectuados en probetas de EPBC espumado químicamente.

Las probetas de EPBC ensayadas bajo condiciones de impacto han evidenciado un comportamiento típicamente frágil tal y como puede observarse en la figura 4.52 donde se representa una gráfica comparativa del material sólido y del espumado. La primera parte de las curvas tiene un comportamiento lineal en el que se superponen pequeñas oscilaciones consecuencia de los efectos dinámicos asociados al ensayo, ya que no se ha utilizado amortiguación. En cualquier caso la magnitud de estos efectos dinámicos es muy pequeña.

En todos los casos ensayados se ha observado que tras la consecución de la fuerza máxima se produce una caída rápida hasta fuerza 0, indicativa de la fragilidad de las muestras.

En la tabla 4.24 se presentan los cálculos de la resistencia al impacto a_{cN} obtenidos a partir de los datos experimentales, calculados de acuerdo con la ecuación (3.9):

$$a_{cN} = \frac{E_c}{h b_N} 10^3 \quad 3.9$$

donde E_c es la energía absorbida en la rotura de la probeta corregida, en julios; h es el espesor de la probeta, en milímetros; y b_N es la anchura remanente de la probeta, en milímetros.

En líneas generales se observa que la energía absorbida por el material sólido (6.75 kJ/m²) es superior a la de los materiales espumados si bien en alguna de las condiciones, en concreto para aquellas procesadas con bajo porcentaje de espumante químico la disminución es apenas del 20%. Esto a su vez también concuerda con lo reportado por Jung, *et al.* [2009], en donde la media en la reducción de la resistencia al impacto en muestras de PP espumado fue en torno al 17.6 % respecto al material sólido.

Tabla 4.24.

Condiciones de proceso y resistencia al impacto.

| Condición | T_{molde} | Vel_{iny} | AEQ | a_{cN} | a_{cN} específica |
|---------------|--------------------|----------------------|----------|----------------------|--|
| | (°C) | (cm ³ /s) | (%) | (kJ/m ²) | (kJ cm ³ /m ² g) |
| 1 | 25 | 5 | 2.5 | 6.02 | 7.10 |
| 2 | 25 | 30 | 2.5 | 5.73 | 7.08 |
| 3 | 25 | 110 | 2.5 | 6.35 | 7.42 |
| 4 | 25 | 30 | 5 | 3.44 | 4.49 |
| 5 | 40 | 110 | 2.5 | 4.84 | 6.37 |
| 6 | 65 | 5 | 2.5 | 4.75 | 5.73 |
| 7 | 65 | 30 | 2.5 | 5.98 | 7.44 |
| 8 | 65 | 110 | 2.5 | 5.60 | 6.64 |
| 9 | 65 | 5 | 5 | 3.84 | 5.43 |
| 10 | 65 | 30 | 5 | 3.60 | 5.12 |
| 11 | 65 | 110 | 5 | 4.78 | 6.22 |
| sólido | 40 | 90 | 0 | 6.75 | 7.46 |

En las probetas espumadas realizadas con el mayor porcentaje de espumante químico (5%) es donde lógicamente se obtienen menores energías de impacto. No obstante, el rango varía entre un 61% y un 87% respecto del sólido, indicando la gran influencia de las condiciones de proceso.

Si se toma en consideración la densidad aparente promedio de cada condición estudiada, es posible obtener los valores específicos de las magnitudes en impacto. Así en la figura 4.53 se representa la resistencia específica a impacto en función de la fracción volumétrica de huecos existente en cada condición. Se observa que hay una tendencia a disminuir de la resistencia conforme aumenta la fracción volumétrica de huecos, lo cual es de esperarse dado que esto indica una menor cantidad de material capaz de absorber la energía de impacto.

Por otro lado en la figura 4.54 se presenta una comparativa de la respuesta de la resistencia a impacto de las espumas inyectadas a diferentes velocidades de inyección. Se observan diferentes tendencias dependiendo de la temperatura a la que se encuentra el molde. Cuando el molde está frío (25°C) prácticamente no se aprecian variaciones sustanciales en la resistencia a impacto. Sin embargo, en el caso del molde caliente (65°C) se aprecia un ligero incremento de la energía con la velocidad. A altas velocidades de inyección, e independientemente de la temperatura del molde, las morfologías celulares generadas (considerando densidad celular y diámetro promedio de celda) son similares, lo que justifica la igualdad en la resistencia al impacto. A bajas velocidades de inyección existe más tiempo para que se produzca el crecimiento celular, generándose huecos de mayor tamaño. Paralelamente, una elevada temperatura (65°C) produce pieles no espumadas más delgadas y en consecuencia la resistencia al impacto es menor en comparación con la de el molde a 25°C. Los aumentos de resistencia a impacto observados con el incremento de la velocidad de inyección concuerdan con lo referido por Lin, *et al.* [2005], en el que se atribuye el incremento de propiedades a un efecto de orientación así como una cierta cristalización inducida por cizalla [Martínez, *et al.*, 2008].

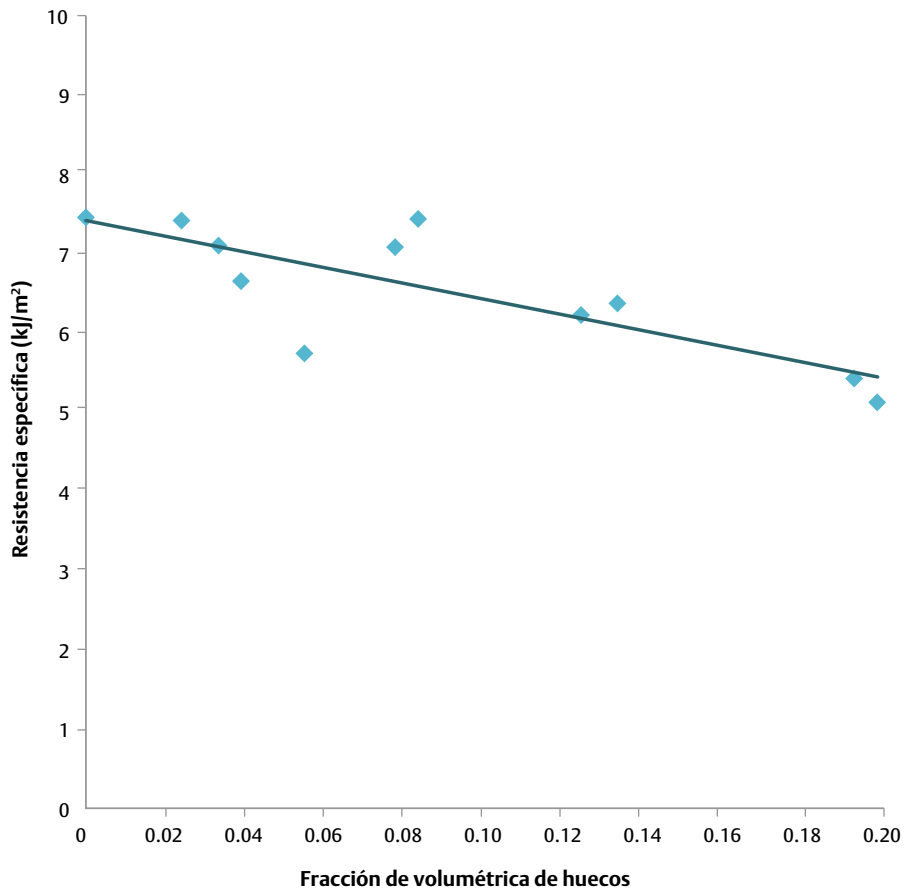


Figura 4.53. Gráfica de la resistencia a impacto específica respecto a la fracción volumétrica de huecos.

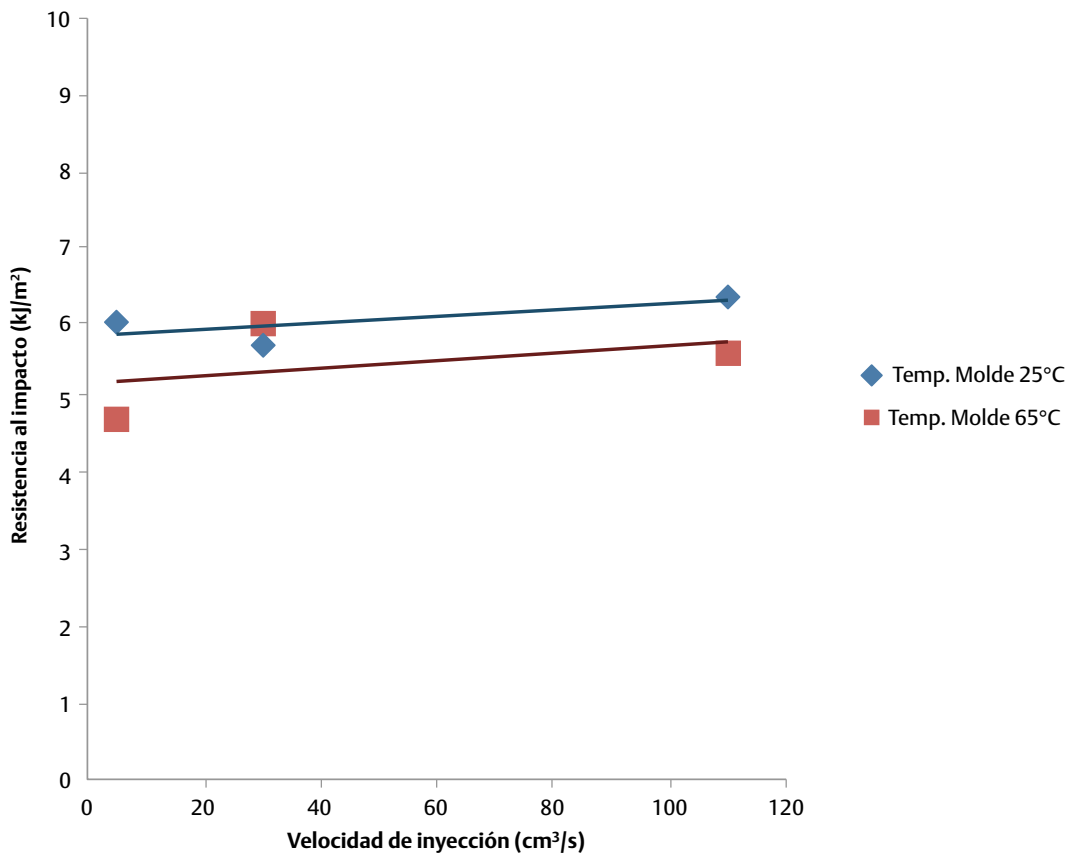


Figura 4.54. Gráfica de la evolución de la resistencia a impacto en función de la velocidad de inyección. Se establece la comparativa con bajo porcentaje de espumante químico (2.5%) y en 2 condiciones de temperatura de molde (25°C y 65°C).

Como se observó previamente en el análisis morfológico, las bajas concentraciones de espumante químico producen pieles gruesas porque no hay suficiente fuerza expansiva del núcleo hacia las paredes del molde, y en los resultados se observa cómo éstas pieles gruesas son las que más contribuyen en la absorción de energía al trabajar en compresión (piel superior) y tracción (piel inferior) durante la flexión a alta velocidad. La tendencia general es que a 25° no se aprecian variaciones sustanciales. Del mismo modo ocurre al usar las mayores velocidades, en ambos casos las morfologías promedio no varían. Se aprecia mayor cantidad de piel cuando el molde está frío y existen celdas de mayor tamaño a bajas velocidades.

En la figura 4.55 se presenta una comparativa del efecto de la temperatura de molde sobre la resistencia al impacto para una velocidad de inyección constante de 30 cm³/s. La diferencia entre estas dos condiciones ($T_{\text{molde}} = 25, 65\text{ °C}$) es pequeña, y las tendencias, se puede decir que son linealmente paralelas, indicando que el aumento en la temperatura de molde trae un ligero aumento en la resistencia al impacto, cualquiera que sea la cantidad de agente espumante añadido. El agente espumante sigue siendo el factor determinante en la resistencia al impacto. Incrementos en el agente espumante producen decrementos de la resistencia y viceversa.

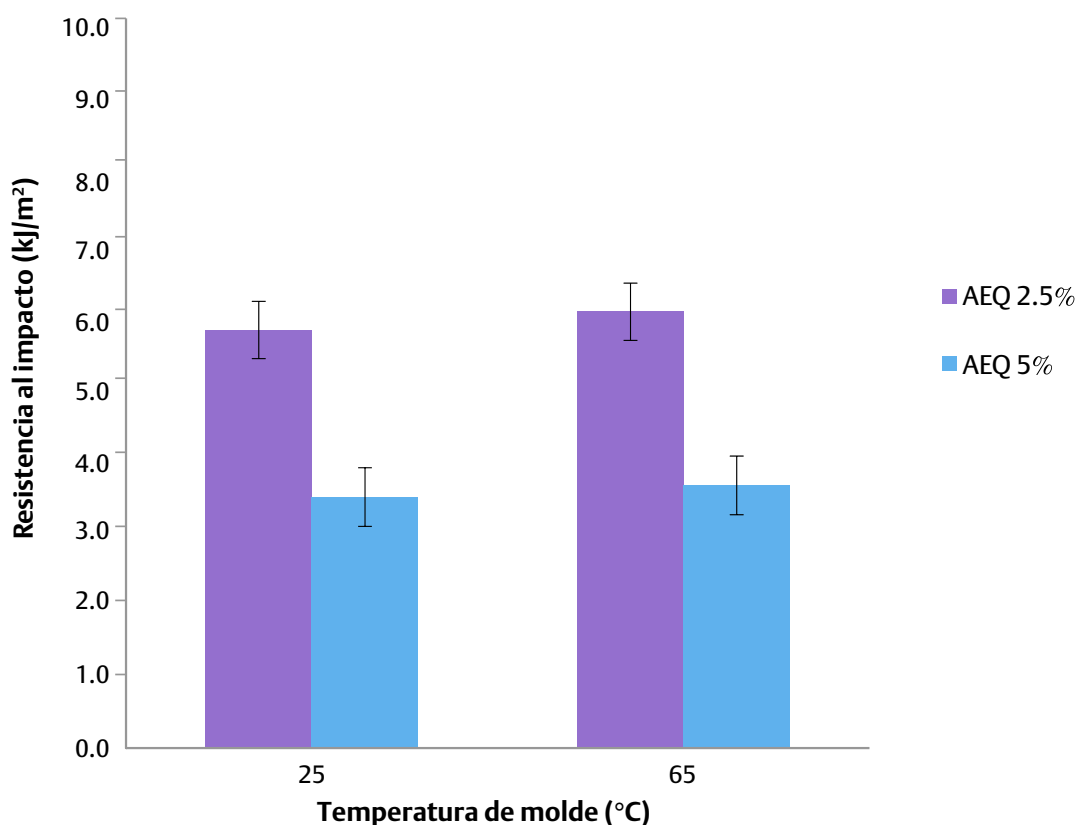


Figura 4.55. Gráfica de la evolución de la resistencia a impacto en función de la temperatura de molde. Se establece la comparativa con una velocidad constante de 30 cm³/s y en 2 condiciones de porcentaje de agente espumante (2.5% y 5%).

Si bien ya es bastante apreciable en la figura 4.55, en la figura 4.56 se presenta el efecto del agente espumante sobre la resistencia al impacto. En este comparativo el molde está a baja temperatura y las velocidades de inyección son 30 y 110 cm³/s.

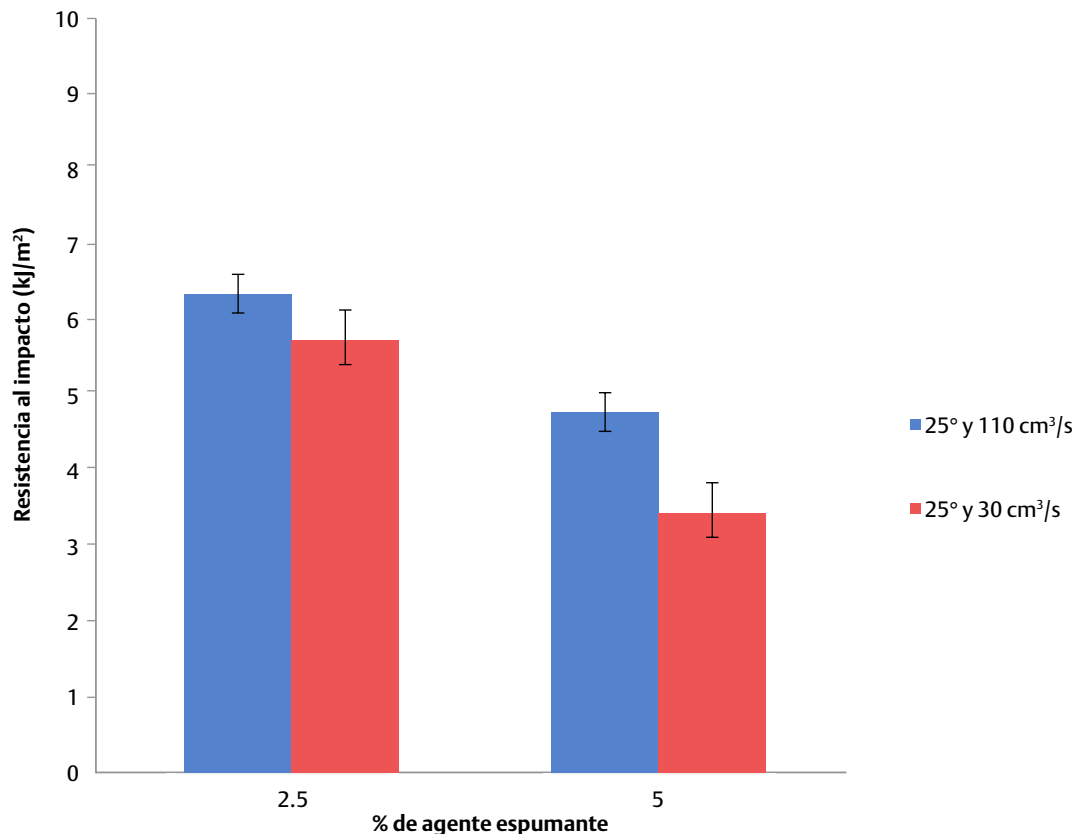


Figura 4.56. Gráfica de la evolución de la resistencia a impacto en función del porcentaje de agente espumante químico. Se establece la comparativa con una temperatura de molde constante de 25°C y en 2 velocidades de inyección distintas (30 y 110 cm³/s).

En ambas concentraciones de agente espumante, se observa que el aumento en la velocidad de inyección produce un ligero aumento en la resistencia a impacto, lo cual ya se ha comentado líneas arriba. Resulta obvio que la resistencia al impacto disminuye conforme aumenta el contenido en espumante ya que existe un mayor volumen de huecos en el material y en consecuencia menor capacidad de absorción de energía. La caída de la resistencia al impacto experimental coincide con el valor teórico resultante de una relación de proporcionalidad directa.

Por su parte, en la figura 4.57 se presenta la resistencia al impacto específica de la zona A, en este caso (más cercana al punto de inyección) en función de su correspondiente densidad celular. En ella se observa a primera vista que las densidades celulares más bajas tienen las mayores resistencias, que corresponde a la condición con menor porcentaje de agente espumante inyectada a mayor velocidad. Se aprecia que conforme aumenta la densidad celular, independientemente de las condiciones de proceso, disminuye progresivamente la resistencia al impacto específica. Sin embargo, se observa que la disminución de la resistencia se produce hasta cierto punto tras del cual aumenta con la densidad celular. Finalmente en esta gráfica se observa que la condición con mayor densidad celular tiene un desempeño similar a otras condiciones procesadas con menor cantidad de espumante químico. A su vez, esta condición no tiene pieles tan gruesas como otras, por lo que el material con gran densidad celular con espesores de piel menores es capaz de absorber la energía de impacto similar a la de un material menos espumado y más denso (ver figura 4.58).

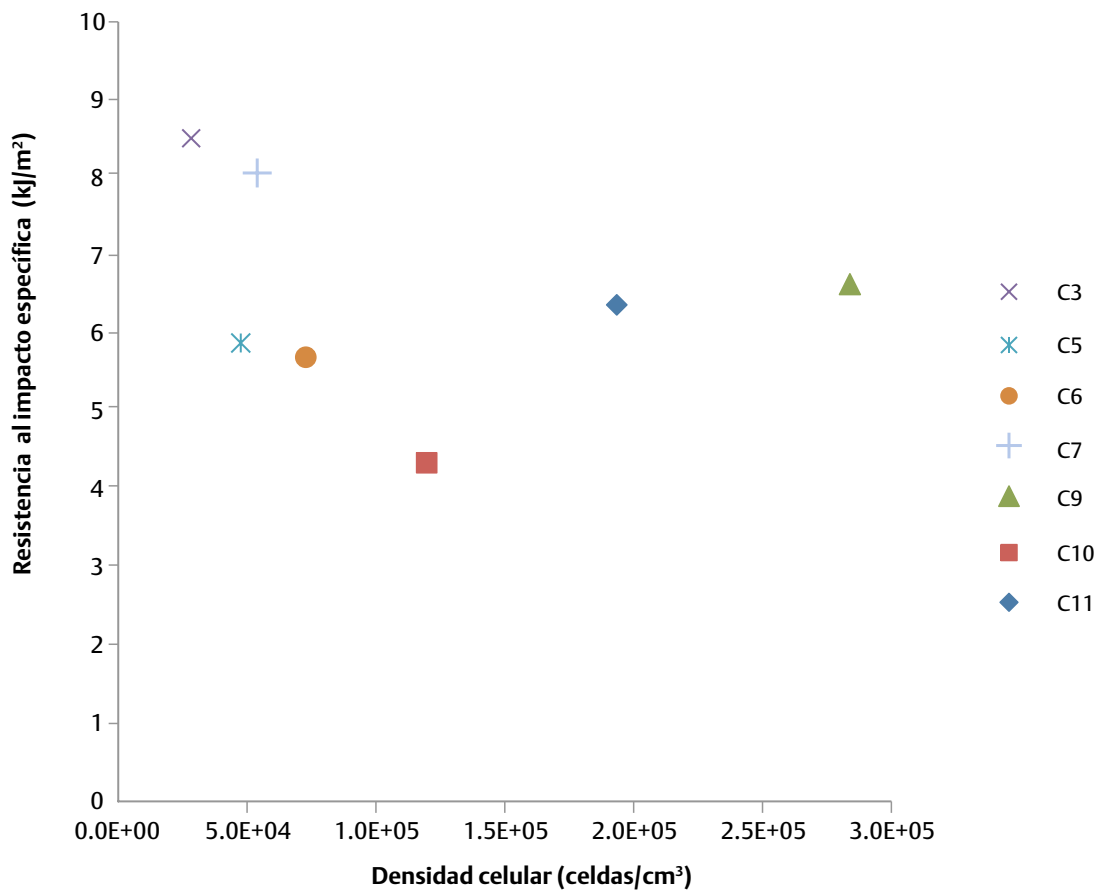


Figura 4.57. Gráfica de la evolución de la resistencia específica a impacto en función de la densidad celular.

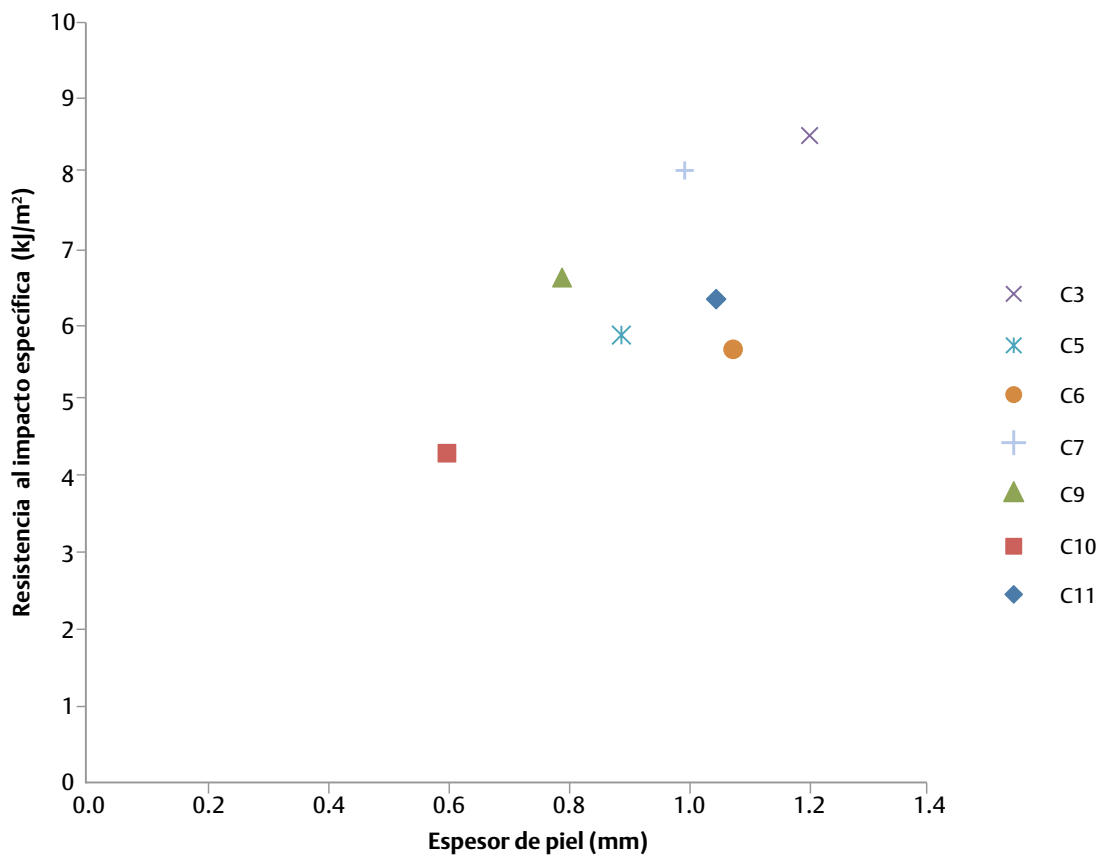


Figura 4.58. Gráfica de la evolución de la resistencia específica a impacto en función del espesor de piel.

4.5. Espumación química de placa cuadrada de 5 mm de PETG

Para este estudio, se revisó el nivel de espumante que recomienda el fabricante, que orientativamente es entre 1 y 2.5 %. Se observó que 2.5 % da mejores valores en la misma placa estudiada si se compara con el EPBC que requirió de una mayor concentración. Para el estudio se seleccionó 2.5% y posteriormente se estudiaron los efectos de la temperatura de molde a 20 y 50°C así como de la velocidad de inyección a 30 y 80 cm³/s. Se seleccionaron estas velocidades porque en las estudiadas para Mucell® no hay diferencias sustanciales porque el material es muy fluido. Para apreciar mejor los posibles efectos de velocidad se tomó una en el rango de las empleadas en Mucell® y otra baja. Otra diferencia importante es que en este caso no se trabaja con la caída de presión dado que el gas está disuelto en el polímero por descomposición, sin condiciones supercríticas.

Una vez inyectadas las placas cuadradas de 5 mm se procedió a pesarlas para verificar el porcentaje de ahorro obtenido con las concentraciones de espumante químico definidas en el apartado de materiales y procedimientos experimentales. Tomando como referencia el peso promedio de una placa sin espumar de PETG, que es de 66.5 g, se observó que el peso mínimo promedio logrado fue de 56.5 g y el máximo de 59.9 g, lo que se traduce en ahorros de 15% y 10% respectivamente. A continuación se presenta el análisis de los efectos que tienen los parámetros de inyección sobre la morfología celular y dimensiones asociadas.

4.5.1. Densidad aparente

En la figura 4.59 se presenta un esquema de la distribución de las densidades en las placas de PETG en función del porcentaje de espumante químico.

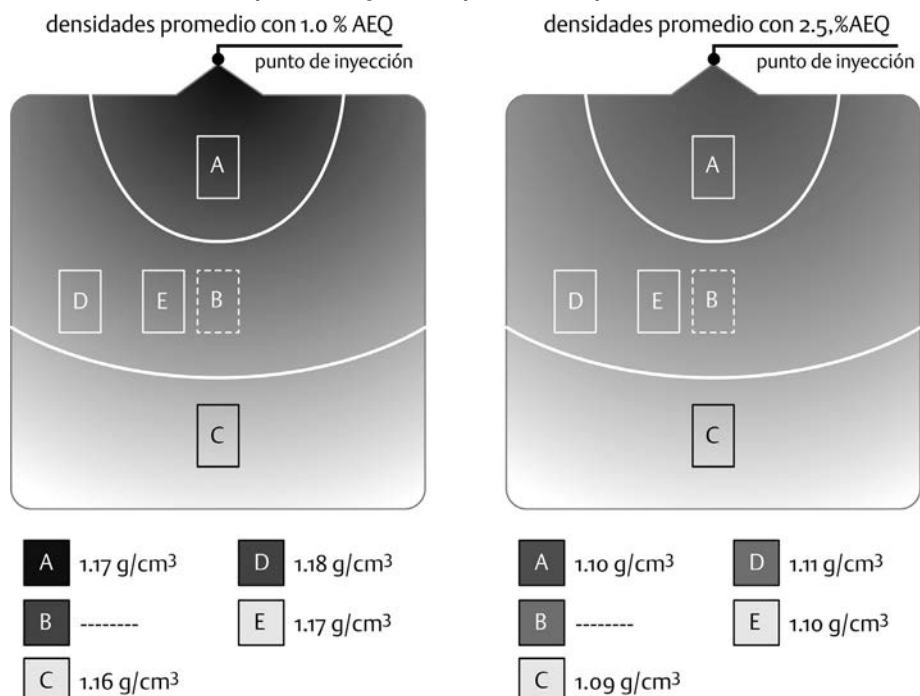


Figura 4.59. Esquema de seccionamiento para la obtención de las muestras para la medición de la densidad aparente en placas de PETG inyectadas con agente espumante químico.

En este esquema se observan distribuciones parecidas con ambas concentraciones de espumante químico, obteniendo las densidades ligeramente más bajas al final de la cavidad, mientras que las más elevadas se localizan en las zonas cercanas al punto de inyección (sección A), y en la porción lateral (sección D) aunque la diferencias son mínimas. Esto quiere decir que la distribución de la espuma no sigue un patrón elíptico uniforme.

4.5.2. Efecto de los parámetros de inyección en la estructura celular

A continuación se presenta el análisis de los efectos de los parámetros en la estructura celular. En la figura 4.60 se muestra la esperable estructura piel-núcleo características de un proceso de inyección. Se observa que en general la forma de las celdas se ajusta casi por completo a un modelo esférico y que las paredes celulares son gruesas. Se observan pieles más gruesas en comparación con las obtenidas por espumación física.

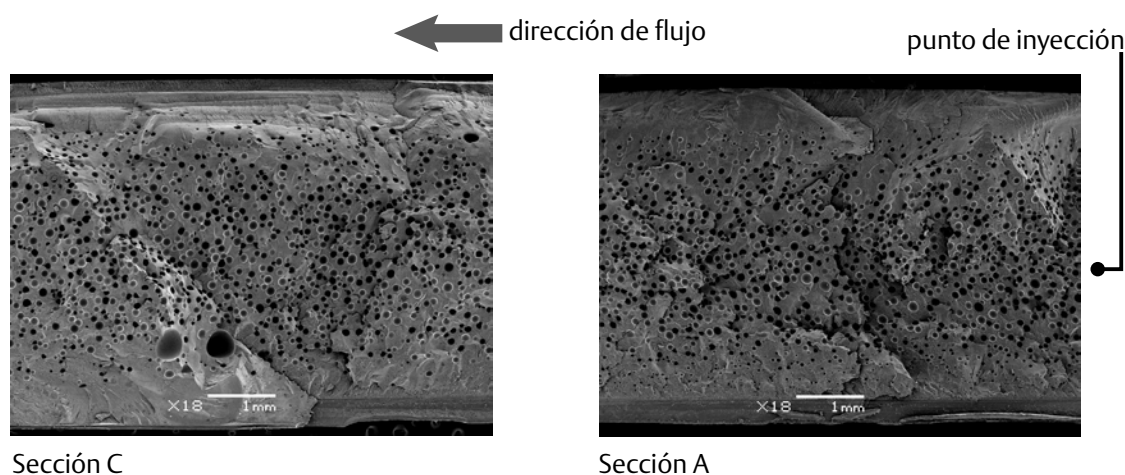


Figura 4.60. Micrografías SEM de una muestra espumada de PETG obtenida por espumación química. Condiciones de procesamiento: $T_{molde} = 20^{\circ}\text{C}$; $Vel_{iny} = 80 \text{ cm}^3/\text{s}$; % AEQ. = 2.5.

También se observan grandes cavidades en la zona más alejada del punto de inyección, lo que indica la fusión o coalescencia de celdas producto de la disminuida viscosidad del material fundido al momento de la expansión. Estas cavidades en el frente del material fundido ya han sido reportadas con anterioridad [Xu, 2010; Lee, 2008] y en algunos casos estas se atribuyen a elevadas velocidades de inyección.

4.5.2.1. Efecto de la velocidad de inyección

En la figura 4.61 se observa el efecto de la velocidad de inyección en la estructura celular. Se advierte que la velocidad más alta favorece la disminución del tamaño de celda y la disminución en el espesor de las pieles en las secciones más alejadas del punto de inyección.

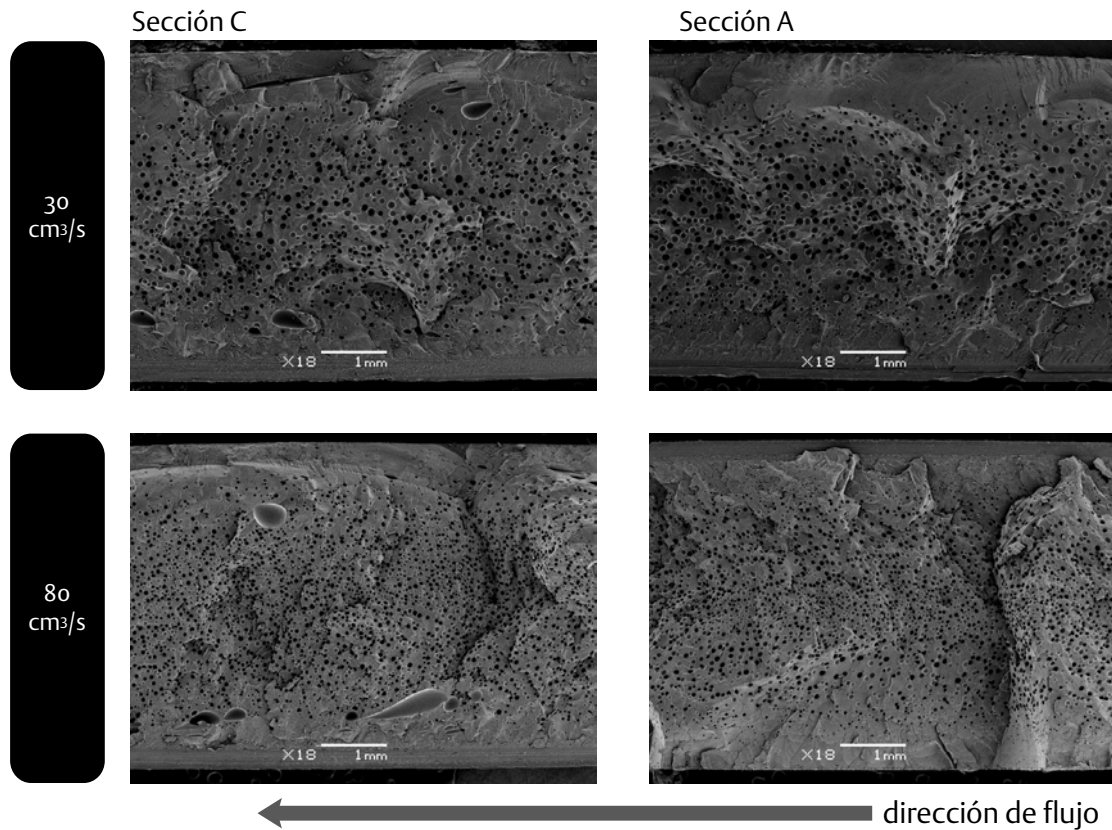


Figura 4.61. Micrográficas SEM en las que se muestra el efecto de la velocidad de inyección en espumas de PETG inyectadas con agente espumante químico. Parámetros constantes de proceso: $T_{molde} = 50^{\circ}\text{C}$, %AEQ = 2.5.

En la tabla 4.25 se advierte que para las velocidades empleadas en este estudio, los tamaños promedio de celda más pequeños se localizan al final de la cavidad. También se observa que la velocidad de inyección para este conjunto particular de condiciones es significativa para lograr celdas más pequeñas, densidades celulares mayores y núcleos mayores. A mayor velocidad de inyección se consigue una mayor caída de presión, pero solo hasta cierto límite en donde la cantidad de gas disuelto es absorbida por los sitios de nucleación disponibles. Cabe mencionar que una elevada velocidad de inyección también contribuye al calentamiento del material por efecto del cizallamiento al entrar en la cavidad del molde, y con ello se mantiene una baja viscosidad, favoreciendo de esta manera mayores densidades celulares con tamaños promedio de celda más pequeños.

Tabla 4.25.

Efecto de la velocidad de inyección en la estructura celular. Parámetros constantes de proceso: $T_{molde} = 50^{\circ}\text{C}$, %AEQ = 2.5.

| Vel_{iny} (cm^3/s) | Sección | ρ aparente (g/cm^3) | N_0 (celdas/ cm^3) | Tamaño promedio (μm) | Núcleo (%) | F_h |
|---|---------|---|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------|-------|
| 30 | A | 1.12 | 4.8×10^5 | 79 | 72 | 0.198 |
| | C | 1.10 | 6.3×10^5 | 69 | 70 | 0.196 |
| 80 | A | 1.09 | 2.4×10^6 | 49 | 77 | 0.199 |
| | C | 1.09 | 3.7×10^6 | 43 | 76 | 0.219 |

4.5.2.2. Efecto de la temperatura de molde

En la figura 4.62 se presenta una comparativa de imágenes en las que se observa el efecto de la temperatura de molde. En estas condiciones no se aprecian diferencias significativas en los tamaños de celda en las secciones cercanas al punto de inyección. En las más alejadas (sección C) existen mayores diferencias probablemente debido a un tamaño promedio más pequeño de lo esperado ($T_{\text{molde}} = 50^{\circ}\text{C}$, sección C). En general, no obstante no existen diferencias significativas, lo que indica la baja influencia de esta variable.

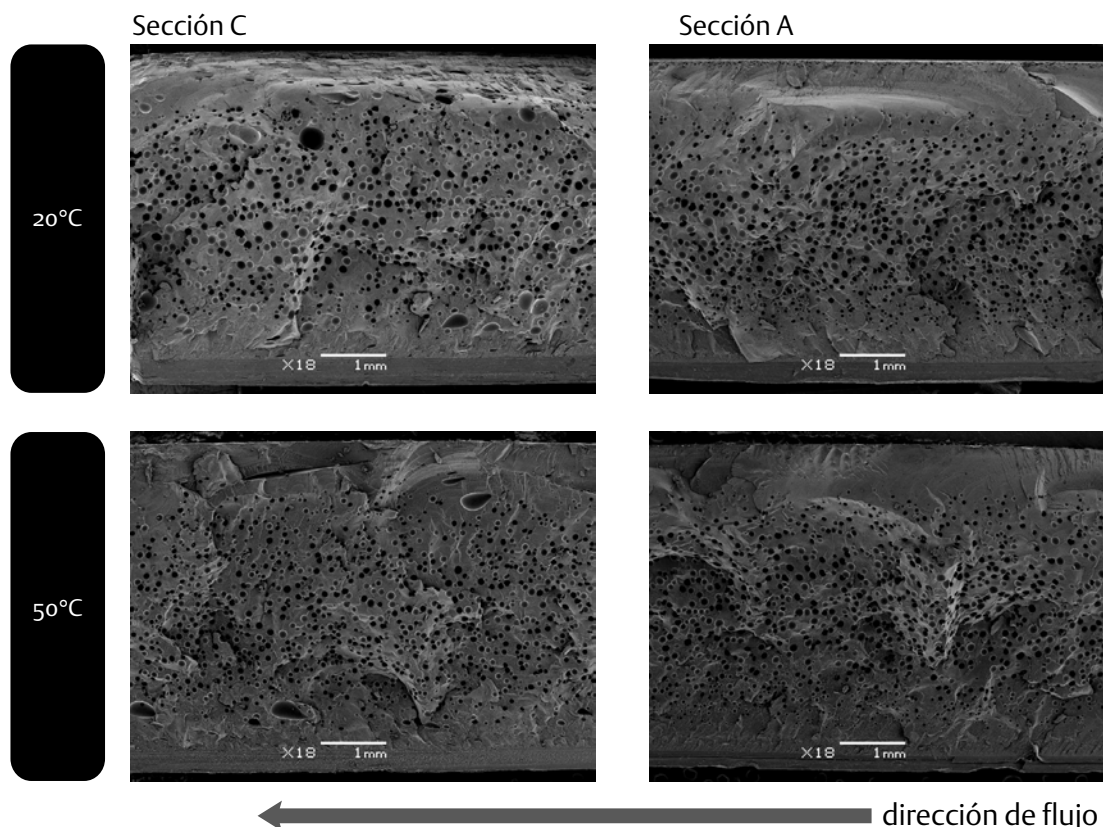


Figura 4.62. Micrografías SEM en las que se muestra el efecto de la temperatura de molde en espumas de PETG obtenidas por espumación química. Condiciones de procesamiento constantes: $Vel_{iny} = 30 \text{ cm}^3/\text{s}$; % AEQ = 2.5.

En la tabla 4.26 se observa una pequeña disminución de la fracción de huecos cuando el molde se emplea a 50°C respecto de cuando se hace a 20°C . También se aprecia que el núcleo espumado es mayor que con el molde más frío. Consecuentemente se observan pieles más delgadas con temperaturas más elevadas.

Tabla 4.26.

Efecto de la temperatura de molde en la estructura celular en espumas de PETG obtenidas por espumación química. Parámetros constantes de proceso: $Vel_{iny} = 30 \text{ cm}^3/\text{s}$, % AEQ = 2.5.

| T_{molde} ($^{\circ}\text{C}$) | Sección | ρ aparente (g/cm^3) | N_0 (celdas/ cm^3) | Tamaño promedio (μm) | Núcleo (%) | F_h |
|--|---------|---|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------|-------|
| 20 | A | 1.11 | 6.1×10^5 | 72 | 70 | 0.210 |
| | C | 1.07 | 4.5×10^5 | 82 | 68 | 0.245 |
| 50 | A | 1.12 | 4.8×10^5 | 79 | 72 | 0.198 |
| | C | 1.10 | 6.3×10^5 | 69 | 70 | 0.196 |

Esto se explica debido a que al existir una menor transferencia de calor a las paredes del molde, se mantiene al fundido en estado menos viscoso, y con ello presenta una menor oposición a la expansión celular, tanto en las zonas cercanas a las paredes del molde, como en las centrales de la sección de la pieza.

4.5.2.3. Efecto del porcentaje de agente espumante químico

En las imágenes que se presentan a continuación (figura 4.63), es notorio que la concentración de agente espumante es el factor que tiene el mayor efecto en la estructura celular. A simple vista es observable la disminución en el tamaño de celda entre las figuras superiores e inferiores.

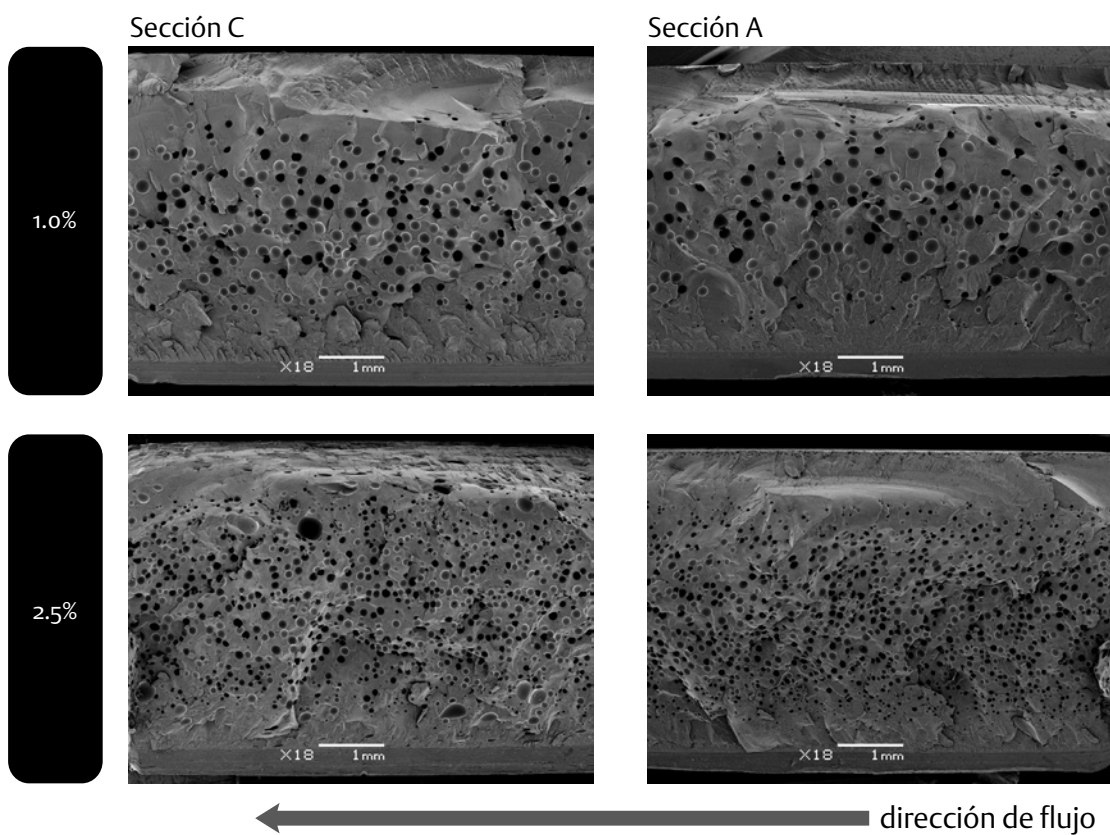


Figura 4.63. Micrográficas SEM en las que se muestra el efecto del porcentaje de espumante en espumas de PETG obtenidas por espumación química. Condiciones de procesamiento constantes: $T_{molde} = 20^{\circ}\text{C}$; $Vel_{iny} = 30 \text{ cm}^3/\text{s}$.

En la tabla 4.27 se presentan las cuantificaciones del efecto de la concentración del agente espumante en la que se aprecia la disminución del tamaño de celda y su consecuente aumento en la densidad celular. El agente nucleante favoreció la aparición de más sitios de nucleación a través de los cuales se difundió el gas.

Con el aumento del agente espumante disminuye la viscosidad y con ello se favorece una mayor tasa de nucleación de celdas, lo que concuerda con lo observado previamente por Barzegari [2009]. Consecuentemente, se aprecia un ligero aumento en el porcentaje del núcleo, aunque su efecto se hace más evidente con el aumento en la fracción de volumétrica de huecos de la espuma.

Tabla 4.27.

Efecto del porcentaje de agente espumante químico en la estructura celular en espumas de PETG obtenidas químicamente. Parámetros constantes de proceso: $T_{molde} = 20^{\circ}\text{C}$; $Vel_{iny} = 30 \text{ cm}^3/\text{s}$.

| AEQ (%) | Sección | ρ aparente (g/cm^3) | N_0 (celdas/ cm^3) | Tamaño promedio (μm) | Núcleo (%) | F_h |
|---------|---------|--|--------------------------------|-----------------------------------|------------|-------|
| 1.0 | A | 1.19 | 4.8×10^4 | 151 | 69 | 0.160 |
| | C | 1.16 | 1.2×10^5 | 122 | 67 | 0.151 |
| 2.5 | A | 1.11 | 6.1×10^5 | 72 | 70 | 0.210 |
| | C | 1.07 | 4.5×10^5 | 82 | 68 | 0.245 |

4.5.3. Caracterización mecánica

Una vez conocidos los resultados del análisis morfológico de las estructuras celulares obtenidas, se prepararon probetas prismáticas de las secciones extremas de las placas de 5 mm (secciones A y C), y en ellas se efectuaron los ensayos de flexión en 3 puntos y de impacto Charpy que se presentan a continuación. Estos ensayos revelan la disminución en las propiedades mecánicas, sin embargo a pesar de ello, algunos resultados demuestran que es posible lograr propiedades específicas similares a las del material de partida.

4.5.3.1. Ensayos de flexión en 3 puntos en probetas de PETG espumado químicamente

Como se ha hecho con el PETG espumado físicamente, en la figura 4.64 se presenta una comparativa de curvas tensión/deformación de 3 diferentes probetas ensayadas, en donde la de mayor registro corresponde al material sólido, mientras que la intermedia corresponde a la condición de mejor desempeño en función de su espesor de piel y densidad celular. Asimismo, se presenta la curva de mayor desempeño mecánico de las espumas ensayadas sin piel, que corresponde a una de las condiciones con menor porcentaje de espumante químico. Se observa que la respuesta mecánica se vuelve algo más dúctil, exhibiendo una mayor deformación, conforme aumenta el porcentaje de espumante químico, lo que es más evidente al eliminarse las pieles de la estructura.

En la tabla 4.28 se presentan los resultados de los ensayos de flexión en 3 puntos en los cuales se muestra que el valor del módulo está asociado a las condiciones de proceso y a las estructuras celulares resultantes. Como se observó con los otros materiales espumados físicamente, las estructuras celulares obtenidas se definen en términos de espesor de piel y densidad celular del núcleo. En lo que se refiere a los espesores de piel, se observa que hay menores variaciones entre las secciones estudiadas de una misma condición, salvo en aquella en la que la temperatura de molde y la velocidad de inyección son elevadas (C8). La piel más delgada es de 4 décimas de milímetro, mientras que la más gruesa es de 8. Se observa también que en esta misma condición el diámetro promedio de celda logrado es el más pequeño y con pocas diferencias entre una sección y otra.

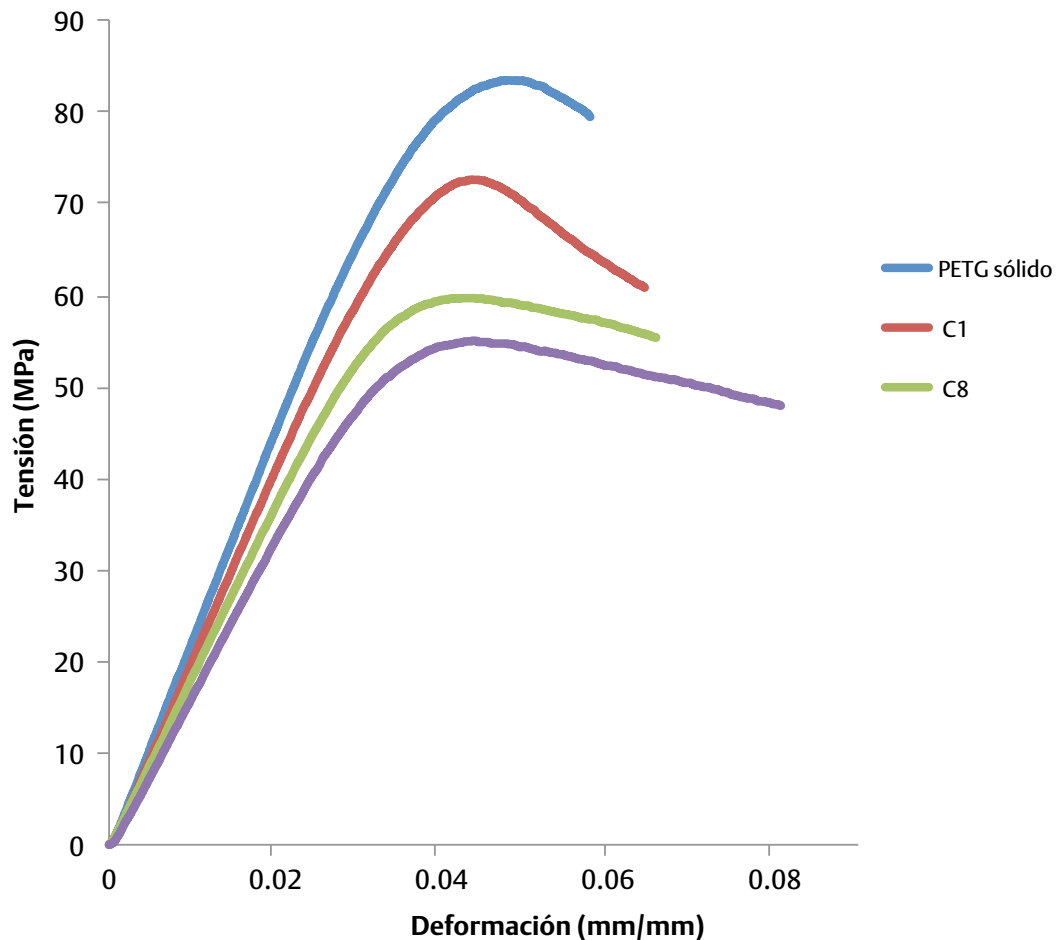


Figura 4.64. Gráfica comparativa de las curvas tensión/deformación de dos muestras de PETG obtenidas por espumación química en diferentes condiciones referidas en la tabla 4.28 respecto a la curva del material de partida.

En lo referente al módulo elástico, las respuestas con menor variación entre secciones de una misma condición (4 MPa) corresponden a la condición procesada con el molde a 50°C, la velocidad de inyección de 80 cm³/s, y un porcentaje de espumante químico de 2.5 %, que es la condición con mayor porcentaje de ahorro y que tiene un desempeño mecánico menor en comparación con el material sólido. A diferencia con el PETG espumado físicamente, en lo general no se aprecia una tendencia clara de las respuestas mecánicas de las zonas alejadas del punto de inyección.

En la figura 4.65 se puede ver que la piel de las estructuras sándwich gobierna la respuesta mecánica, tanto en lo que refiere al módulo elástico como al específico. Se observa claramente que en este caso conforme aumenta el espesor de piel aumenta el módulo de Young, aunque los valores específicos no aumentan en la misma proporción, quedándose por debajo de la magnitud estudiada con una tendencia en la práctica invariante.

Debe tenerse en cuenta que la densidad aparente de las espumas de PETG espumado químicamente es del orden de 1.09 a 1.17 g/cm³ mientras que la del material sólido es de 1.27 g/cm³.

Tabla 4.28. Condiciones seleccionadas de PETG espumado con agente químico y respuestas mecánicas a flexión respecto a la estructura celular.

| T_{molde} (°C) | Vel_{iny} (cm ³ /s) | AEQ (%) | Sección | E_{SF} (MPa) | s | σ_{max} (MPa) | s | E_{SF} específico (MPa cm ³ /g) | σ_{max} específica | N_0 (celdas/cm ³) | Espesor de piel (mm) | Tamaño promedio (μm) |
|----------------------------|--|---------|---------|--------------------------|-----------|--------------------------------|-------------|---|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|---|
| C1 | 20 | 30 | A | 2078 | 27 | 74 | 1.4 | 1785 | 64 | 4.8×10^4 | 0.8 | 151 |
| | | | C | 2117 | 29 | 73 | 2.1 | 1813 | 62 | 1.2×10^5 | 0.7 | 122 |
| C3 | 20 | 30 | A | 2022 | 16 | 65 | 1.1 | 1829 | 58 | 6.1×10^5 | 0.7 | 72 |
| | | | C | 1911 | 41 | 58 | 2.2 | 1788 | 54 | 4.5×10^5 | 0.7 | 82 |
| C4 | 20 | 80 | A | 1995 | 14 | 64 | 0.6 | 1836 | 59 | 4.7×10^5 | 0.5 | 83 |
| | | | C | 1958 | 17 | 63 | 1.3 | 1799 | 58 | 6.7×10^5 | 0.6 | 77 |
| C7 | 50 | 30 | A | 1925 | 45 | 68 | 1.8 | 1722 | 61 | 4.8×10^5 | 0.7 | 79 |
| | | | C | 1929 | 30 | 63 | 0.9 | 1742 | 57 | 6.3×10^5 | 0.6 | 69 |
| C8 | 50 | 80 | A | 1898 | 34 | 64 | 0.8 | 1744 | 59 | 2.4×10^6 | 0.4 | 49 |
| | | | C | 1891 | 24 | 62 | 2.3 | 1731 | 57 | 3.7×10^6 | 0.6 | 43 |
| sólido | | | | 2336 | 19 | 84 | 0.48 | 1374 | 65 | - | - | - |

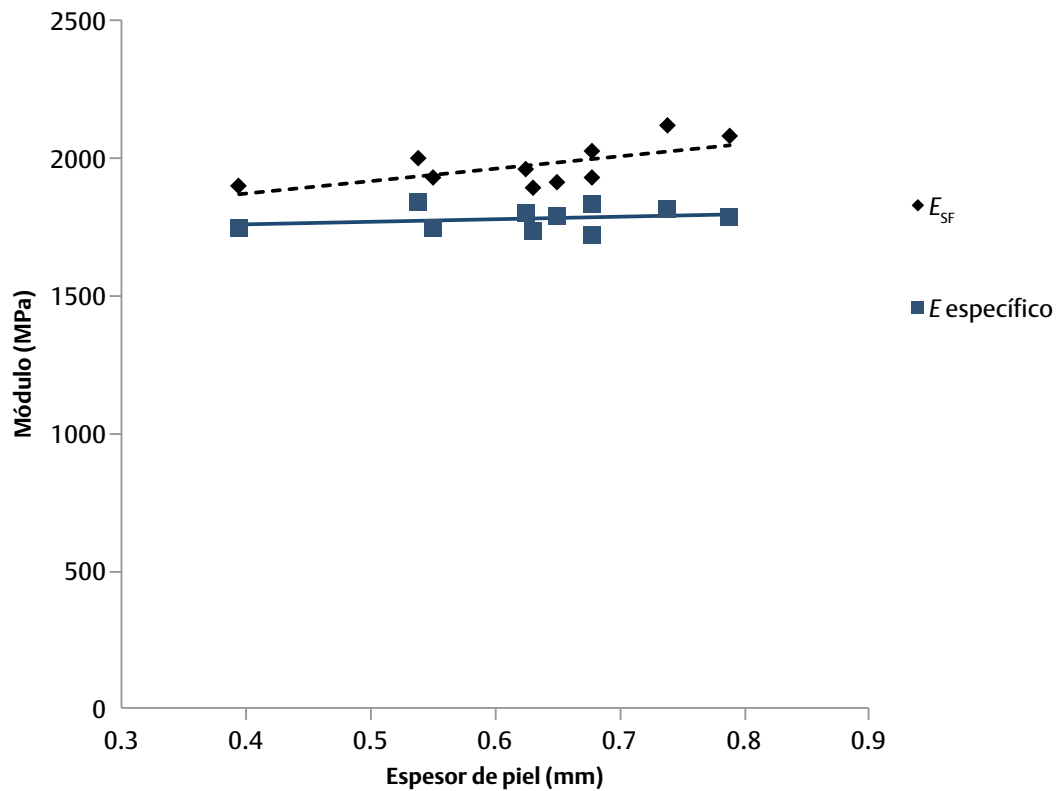


Figura 4.65. Gráfica comparativa de las respuestas del módulo elástico y el módulo específico de las espumas de PETG obtenidas por espumación química respecto al espesor de piel.

Aún así, se observa que ambas respuestas tienden a aumentar conforme aumenta el espesor de la piel, lo cual es lógico. Lo mismo ocurre con la tensión máxima, que se presenta en la figura 4.66. En este caso, los valores experimentales y específicos tienden a aumentar ligeramente con el aumento del espesor de la piel.

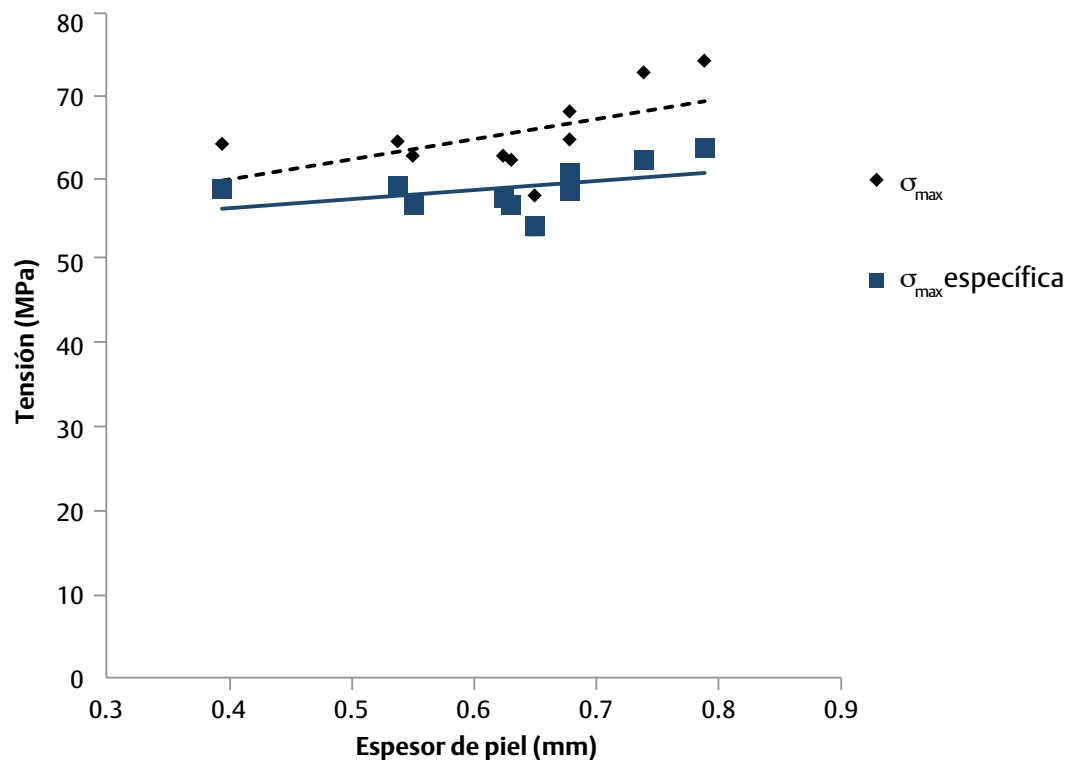


Figura 4.66. Gráfica comparativa de las respuestas de la tensión máxima a flexión y la tensión máxima específica de las espumas de PETG obtenidas por espumación química respecto al espesor de piel.

Por su parte, en la figura 4.67 se puede observar con mayor claridad la tendencia del módulo a disminuir con la densidad celular, mientras que el módulo específico si bien es menor, se mantiene una tendencia invariante. Asimismo, la respuesta mecánica de la espuma sin piel tiende a disminuir, lo mismo que su correspondiente módulo específico, que presenta valores ligeramente más elevados en esta respuesta.

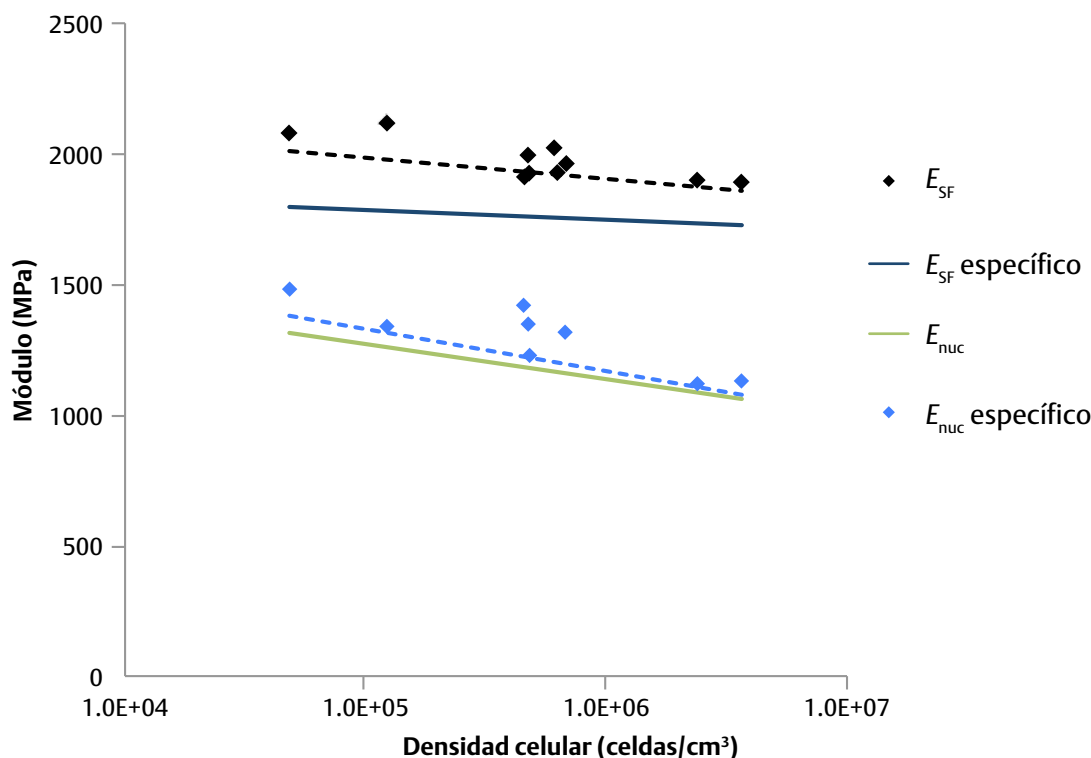


Figura 4.67. Gráfica comparativa de las respuestas del módulo elástico y el módulo específico de las espumas de PETG obtenidas por espumación química respecto a la densidad celular.

En la figura 4.68 se presenta la respuesta de la tensión máxima respecto a la densidad celular. La tendencia de esta respuesta es a disminuir con la densidades celulares mayores, aunque la respuesta de la tensión específica, si bien a menores densidades celulares está por debajo de la tensión máxima, conforme aumenta la densidad celular se acerca a los valores máximos de la condición estudiada.

En lo referente a los ensayos de las espumas de los núcleos sin piel, éstos muestran una tendencia de la tensión máxima a disminuir de forma moderada, ocurriendo lo mismo con la tensión específica que conforme aumenta la densidad celular, tiende a converger con los valores experimentales.

La piel afecta más al módulo y la densidad celular afecta más a la tensión. El módulo se mide a bajas deformaciones donde el número de huecos que tenga la estructura influye poco, ya que la piel es la que soporta la carga. Por tanto, a mayor espesor de piel, mayores valores de módulo. La estructura celular está poco deformada en esta etapa y por tanto su contribución es mínima. En cuanto a la tensión, una mayor densidad celular implica más huecos, y por lo tanto menos material que puede transmitir y soportar esfuerzos.

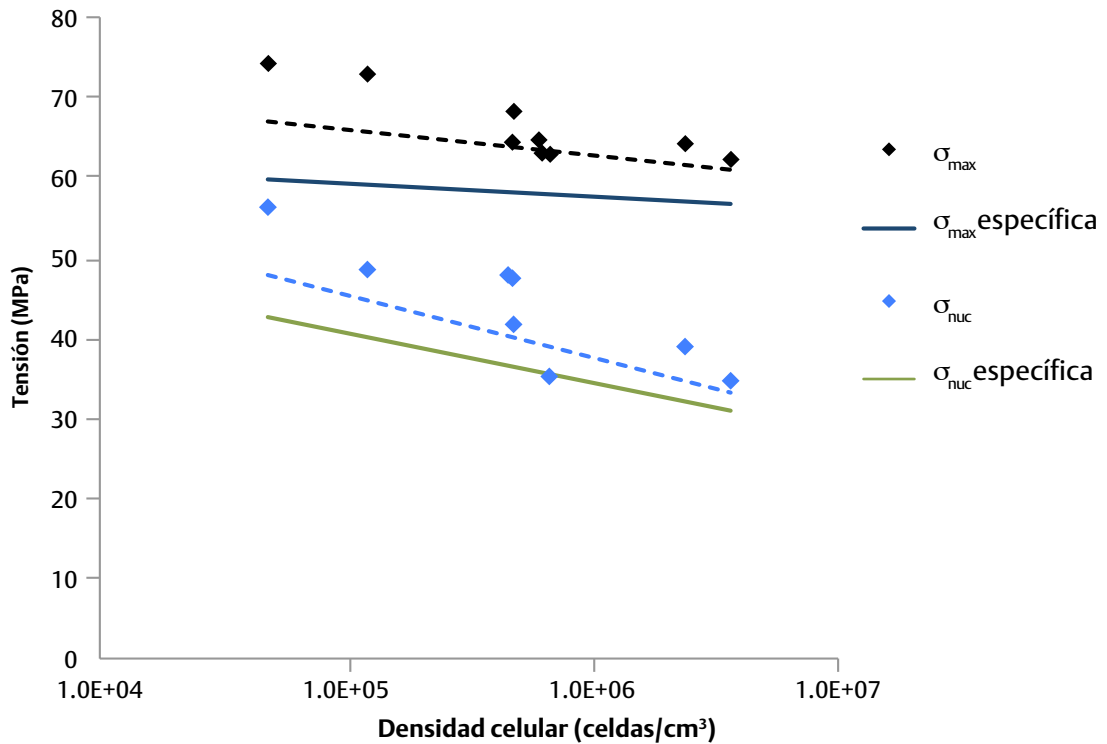


Figura 4.68. Gráfica comparativa de las respuestas de la tensión máxima a flexión y la tensión máxima específica de las espumas de PETG obtenidas por espumación física respecto a la densidad celular.

En esta situación, a deformaciones elevadas, la estructura celular se encuentra deformada (pandeo) y no soporta eficazmente la carga aplicada. Ello hace que la tensión máxima del sistema disminuya conforme lo hace la cantidad de material que hay en la estructura. De igual forma, grandes pieles soportan mejor los esfuerzos de tensión y compresión que se dan durante la flexión de las probetas.

4.5.3.2. Aplicación de modelos para la predicción del módulo elástico en espumas de PETG espumadas químicamente

De igual forma a como se ha efectuado con los materiales espumados físicamente, se evaluaron diferentes enfoques teóricos para la predicción del módulo elástico y los resultados se presentan en la tabla 4.29. De esta tabla se observa que hay mayor dispersión entre los valores con densidades celulares bajas, sin embargo, conforme éstas aumentan, las diferencias entre algunas de estas aproximaciones son menores respecto a los datos experimentales.

En la figura 4.69 se observa que las tendencias de los modelos evaluados en general subestiman el valor del módulo, como ya se observó con el PETG espumado físicamente. Sin embargo, de estas aproximaciones, el modelo de la Viga I de Hobbs concuerda de manera significativa con los valores experimentales, mientras que la ley de la 2ª potencia tiende a sobreestimar los valores del módulo.

Tabla 4.29.

Comparativa del módulo a flexión de probetas de PETG espumado químicamente y las predicciones bajo los enfoques teóricos estudiados.

| | Sección | E (exp.) (MPa) | Viga I de Hobbs (MPa) | Ley 2 ^a potencia (MPa) | Viga I de Throne (MPa) | Hobbs (modificado) (MPa) | E espuma (MPa) | Hobbs espuma (MPa) |
|----------------|---------|----------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------------|--------------------------|----------------|--------------------|
| C ₁ | A | 2078 | 2121 | 2186 | 1859 | 1988 | 1482 | 1481 |
| | C | 2117 | 2112 | 2175 | 1870 | 1989 | 1338 | 1512 |
| C ₃ | A | 2022 | 1995 | 2080 | 1680 | 1834 | 1694 | 1309 |
| | C | 1911 | 1928 | 2023 | 1572 | 1744 | 1420 | 1196 |
| C ₄ | A | 1995 | 1904 | 1989 | 1621 | 1759 | 1347 | 1296 |
| | C | 1958 | 1947 | 2035 | 1629 | 1783 | 1318 | 1270 |
| C ₇ | A | 1925 | 2018 | 2098 | 1718 | 1865 | 1226 | 1351 |
| | C | 1929 | 1948 | 2027 | 1683 | 1812 | 957 | 1358 |
| C ₈ | A | 1898 | 1839 | 1911 | 1625 | 1729 | 1116 | 1349 |
| | C | 1891 | 1958 | 2045 | 1640 | 1795 | 1129 | 1280 |

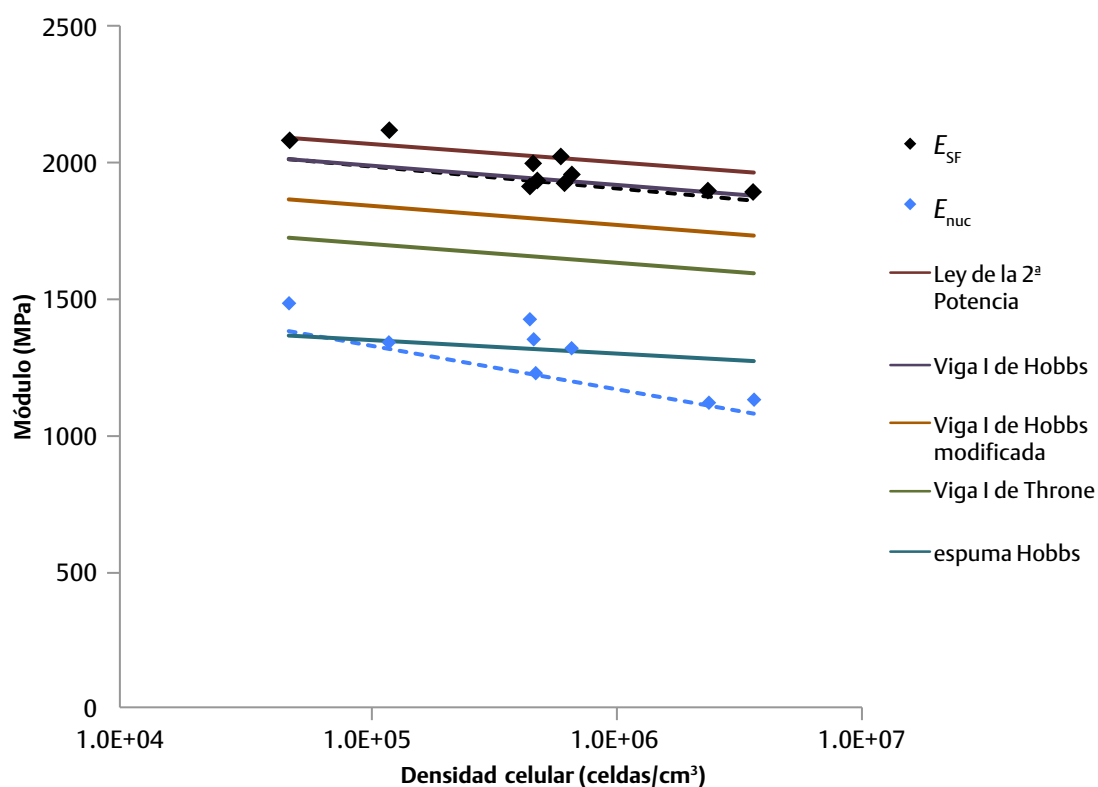


Figura 4.69. Gráfica comparativa de los enfoques teóricos para la predicción del módulo a flexión respecto a los valores experimentales en probetas de PETG espumadas químicamente en función de la densidad celular.

En lo que se refiere a la respuesta mecánica de los ensayos de la espuma sin piel, la aproximación de Hobbs para el cálculo del módulo de la espuma, se observa que a densidades celulares bajas hay cierta concordancia, sin embargo, conforme ésta aumenta, esta aproximación tiende a sobreestimar este valor.

Por su parte, en la figura 4.70 se presenta la comparativa de los enfoques teóricos respecto al espesor de piel, donde como se ha observado, el módulo aumenta con el espesor de piel. De igual forma que en la gráfica anterior, el modelo que más aproximación tiene es el de la viga I de Hobbs.

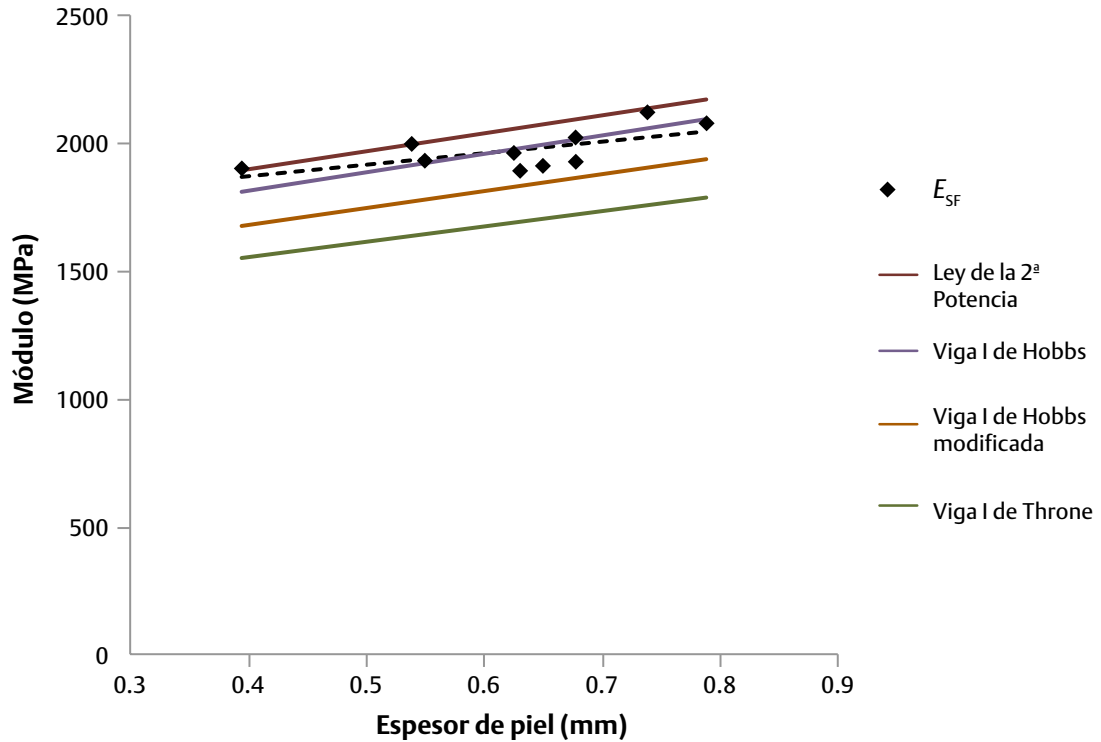


Figura 4.70. Gráfica comparativa de los enfoques teóricos para la predicción del módulo a flexión respecto a los valores experimentales en probetas de PETG espumadas con agente químico en función del espesor de piel.

Como ya se ha comentado al respecto, la efectividad de los modelos está dada por los supuestos de partida para su cálculo. En el caso de la viga I de Hobbs, se parte de la idea de que la densidad del núcleo y de las pieles es constante en cada zona, lo cual coincide con la homogeneidad de las estructuras celulares observadas en este material, de ahí que el ajuste de este modelo resulte adecuado. En el caso de la ley de la 2ª potencia, este modelo no toma en consideración las variaciones de la densidad entre la piel y el núcleo, lo que se entiende como una espuma homogénea entre las pieles, y esto se verifica para los materiales estudiados dado que hay una menor dispersión entre los datos experimentales conforme aumenta la densidad celular y a su vez hay mayor homogeneidad en los espesores de piel.

En lo que refiere al modelo de la viga I de Hobbs modificada, éste considera una zona de transición entre la piel y el núcleo, sin embargo en el caso de esta espuma estructural, dicha transición es muy pequeña y por ello es despreciable su efecto. En el caso del modelo de la viga I de Throne, se asume que existe una variación continua entre la piel y el centro de la espuma estructural, lo cual, como se ha encontrado en la literatura [Chen, *et al.*, 2009], este no es el caso de las espumas como la presente que tiene un núcleo con una densidad casi constante.

4.5.3.3. Ensayos de impacto Charpy de PETG espumado químicamente

Los ensayos de impacto de las probetas de PETG se efectuaron a una temperatura de 23 °C. Las probetas se maquinaron en el sentido transversal al flujo de acuerdo a lo descrito en el capítulo de materiales y métodos experimentales.

Las probetas de PETG ensayadas bajo condiciones de impacto han evidenciado un comportamiento típicamente frágil tal y como puede observarse en la figura 4.71 donde se representa una gráfica comparativa del material sólido y del espumado. La primera parte de las curvas tiene un comportamiento lineal en el que se superponen pequeñas oscilaciones consecuencia de los efectos dinámicos asociados al ensayo, ya que no se ha utilizado amortiguación. En todos los casos ensayados se ha observado que tras la consecución de la fuerza máxima se produce una caída rápida hasta fuerza 0, indicativa de la fragilidad de las muestras.

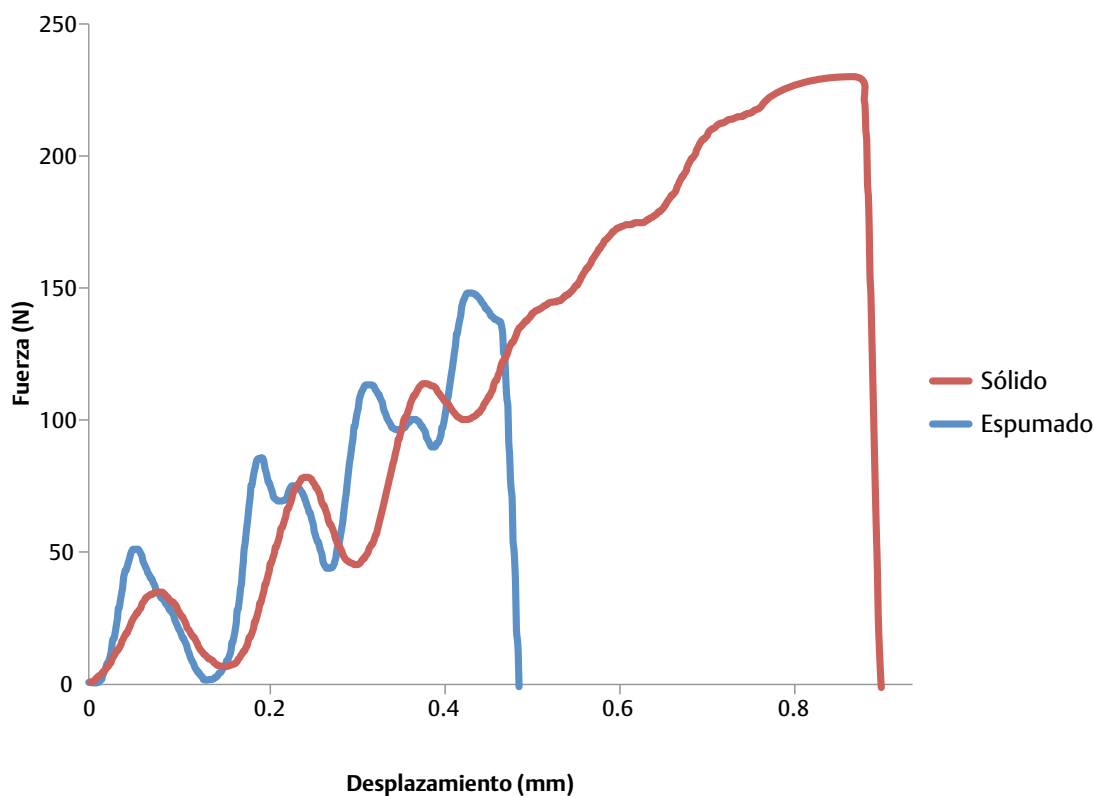


Figura 4.71. Gráfica de una curva típica fuerza vs desplazamiento de impacto tomada de los ensayos efectuados en probetas de PETG espumado químicamente.

En la tabla 4.30 se presentan los cálculos de la resistencia al impacto a_{cN} obtenidos a partir de los datos experimentales, calculados de acuerdo con la ecuación (3.9):

$$a_{cN} = \frac{E_c}{h b_N} 10^3 \tag{3.9}$$

donde E_c es la energía absorbida en la rotura de la probeta corregida, en julios; h es el espesor de la probeta, en milímetros; y b_N es la anchura remanente de la probeta, en milímetros.

Tabla 4.30.

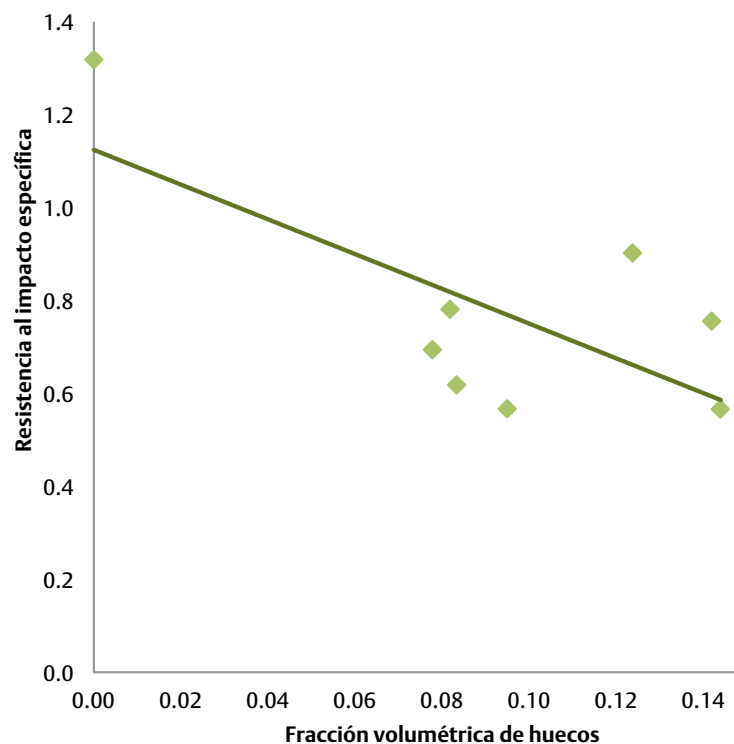
Condiciones de proceso y resistencia al impacto.

| Condición | T_{molde} (°C) | Vel_{Iny} (cm ³ /s) | AEQ (%) | a_{cN} (kJ/m ²) | a_{cN} específica (kJ cm ³ /m ² g) |
|-----------|----------------------------|--|------------|----------------------------------|--|
| 1 | 20 | 30 | 1 | 0.91 | 0.78 |
| 2 | 20 | 80 | 1 | 0.72 | 0.62 |
| 3 | 20 | 30 | 2.5 | 0.61 | 0.57 |
| 4 | 20 | 80 | 2.5 | 0.23 | 0.21 |
| 5 | 50 | 30 | 1 | 0.65 | 0.57 |
| 6 | 50 | 80 | 1 | 0.81 | 0.69 |
| 7 | 50 | 30 | 2.5 | 1.00 | 0.90 |
| 8 | 50 | 80 | 2.5 | 0.82 | 0.75 |
| sólido | 65 | 30 | 5 | 1.68 | 1.32 |

En líneas generales se observa que la energía absorbida por el material sólido (en promedio 1.68) kJ/m²) es superior a la de sus contrapartes espumadas. Este valor promedio se encuentra por debajo de lo reportado previamente en la literatura [Altuglas, 2006; Badia, *et al.*, 2012] encontrándose entre 2.2 kJ/m² [NationWide, s/f] y 10 kJ/m² [NUDEC] dependiendo del fabricante.

En las probetas espumadas inyectadas con el mayor porcentaje de espumante químico (2.5%) es donde lógicamente se obtienen menores energías de impacto.

Para calcular los valores específicos de las magnitudes de la resistencia al impacto en este material se tomó el valor de la densidad aparente promedio de cada condición estudiada. Así en la figura 4.72 se representa la resistencia específica a impacto en función de la fracción volumétrica de huecos existente en cada condición.

**Figura 4.72.** Gráfica de resistencia a impacto específica respecto a la fracción volumétrica de huecos.

Se observa que hay una tendencia a disminuir de la resistencia conforme aumenta la fracción volumétrica de huecos, lo cual es de esperarse dado que esto es indicador de que hay una menor cantidad de material capaz de absorber la energía de impacto.

La aparente dispersión de los resultados en términos de la resistencia específica puede explicarse por la sensibilidad a entalla que manifiesta el PETG y también porque el rango en las fracciones volumétricas de huecos promedio es bastante estrecho (entre 0.07 y 0.14). Ello es resultado de la poca afectación en la morfología de las muestras espumadas debido a cambios en los parámetros de proceso.

4.6. Estudio de presión en la cavidad en espumación física

Utilizando el sistema Mucell® se inyectaron las condiciones seleccionadas de acuerdo al estudio de la morfología celular ya efectuado en placas de EPBC y PETG. En la inyección de ambos polímeros se utilizó el sistema de monitoreo CoMo de Kistler. A través de sensores en la cavidad del molde, dichos sistemas permiten obtener con precisión los perfiles de llenado respecto al tiempo y con ello establecer criterios de control del proceso y la información resultante por lo general es una gráfica de la presión en el interior de la cavidad respecto al tiempo de ciclo.

En lo que se refiere a la curva presión/tiempo de ciclo, en ambos polímeros se observaron algunas diferencias respecto a lo ya reportado en la literatura [Xu, 2010; Chen, *et al.*, 2008; Kurt, 2009; Berry, 2011] (ver figura 4.73), aunque esto es atribuible a la propia naturaleza de cada material y sus inherentes condiciones de proceso. Sin embargo, todos coinciden en que las curvas presión/tiempo de ciclo son diferentes a las del ciclo de inyección convencional: se tienen registros de presión comparativamente más bajos y al reducirse o eliminarse la presión de mantenimiento, los picos de caída de presión son muy bruscos.

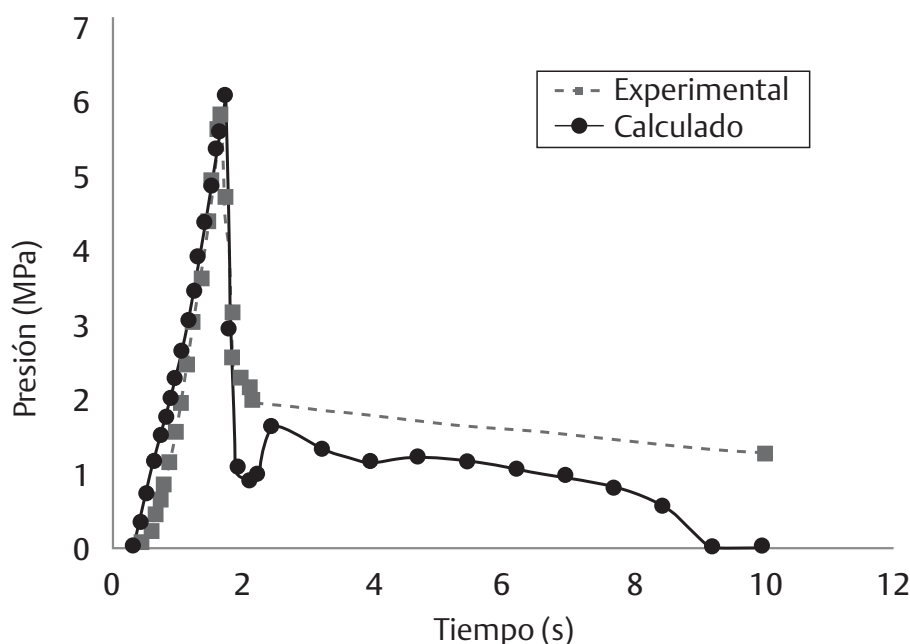


Figura 4.73. Gráfica de curvas típicas de la presión en el interior de la cavidad (línea punteada) en inyección por sistema Mucell® respecto al tiempo de inyección. (Tomado de Xu, 2010).

En la figura 4.73, Xu [2010] establece una comparativa entre la presión calculada (por arriba de los 6 MPa) y la presión en la cavidad obtenida experimentalmente al inyectar poliestireno de uso general. Se observan dos picos agudos en torno a los 6 MPa, antes de los 2 segundos del ciclo, aunque el pico experimental es ligeramente menor al de la simulación que se presenta en dicha figura.

4.6.1. Estudio de la presión en la cavidad en EPBC espumado físicamente

En la tabla 4.31 se presentan las condiciones seleccionadas para la inyección de placas cuadradas de 5 mm de EPBC por sistema Mucell®:

Tabla 4.31.

Condiciones de proceso de placas cuadradas de EPBC por medio de sistema Mucell®.

| T_{molde} (°C) | Vel_{iny} (cm ³ /s) | Vol (cm ³) |
|----------------------------|--|---------------------------|
| 20 | 90 | 50 |
| 40 | 70 | 50 |
| 40 | 90 | 50 |
| 40 | 90 | 47 |
| 40 | 110 | 50 |
| 60 | 90 | 50 |

En la figura 4.74 se muestra una gráfica comparativa de dos juegos de curvas obtenidas con el sistema CoMO de Kistler, al inyectar EPBC. Las mayores, corresponden a la presión por moldeo convencional y las pequeñas corresponden a curvas por sistema Mucell®. En este último, estas curvas se obtuvieron con los siguientes parámetros: temperatura del molde a 40°C, velocidad de inyección de 90 cm³/s, y volumen de dosificación de 47 cm³. Se seleccionaron estos parámetros debido a que produjeron las estructuras celulares con menores distorsiones y mayor homogeneidad. Se observa que los valores de presión del material sólido se localizan en torno a los 168 bares (16.8 MPa), mientras que por el proceso Mucell, el valor de presión máximo es de 27.6 bares (2.76 MPa).

En la figura 4.75 se muestran con mayor detalle las dos curvas generadas durante la inyección de la espuma. La primera zona hasta el pico corresponde a la presión ejercida por el material al entrar en la cavidad (presión de inyección) mientras que la caída y mantenimiento posterior se debe a la acción del gas en expansión dentro de la cavidad. En lo que se refiere a las curvas presión/tiempo de ciclo, la mayor muestra un pico agudo y también una súbita caída de presión, hasta los 13.3 bares pasados los primeros 2 segundos del ciclo, aunque se observa que hay una recuperación posterior al punto mínimo alcanzado, pasando por una etapa de estabilización hasta llegar a los 15.95 bares a los 4.2 segundos del ciclo de enfriamiento. Después comienza un suave descenso en la presión que se prolonga hasta la apertura del molde y la expulsión de la pieza.

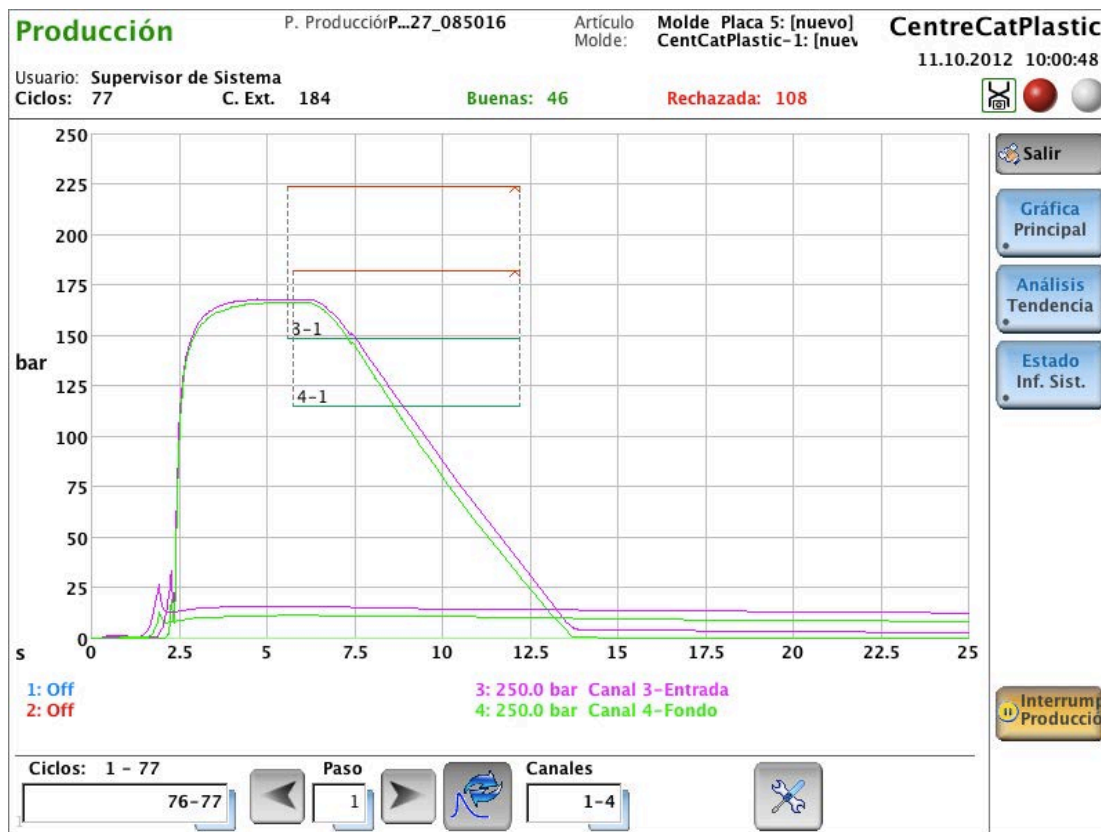


Figura 4.74. Gráfica de curvas típicas de la presión en el interior de la cavidad en las que se muestran los perfiles de presión de los métodos de inyección convencional y el proceso Mucell®. Se observa que no hay presión de mantenimiento en las curvas de ciclo Mucell®.

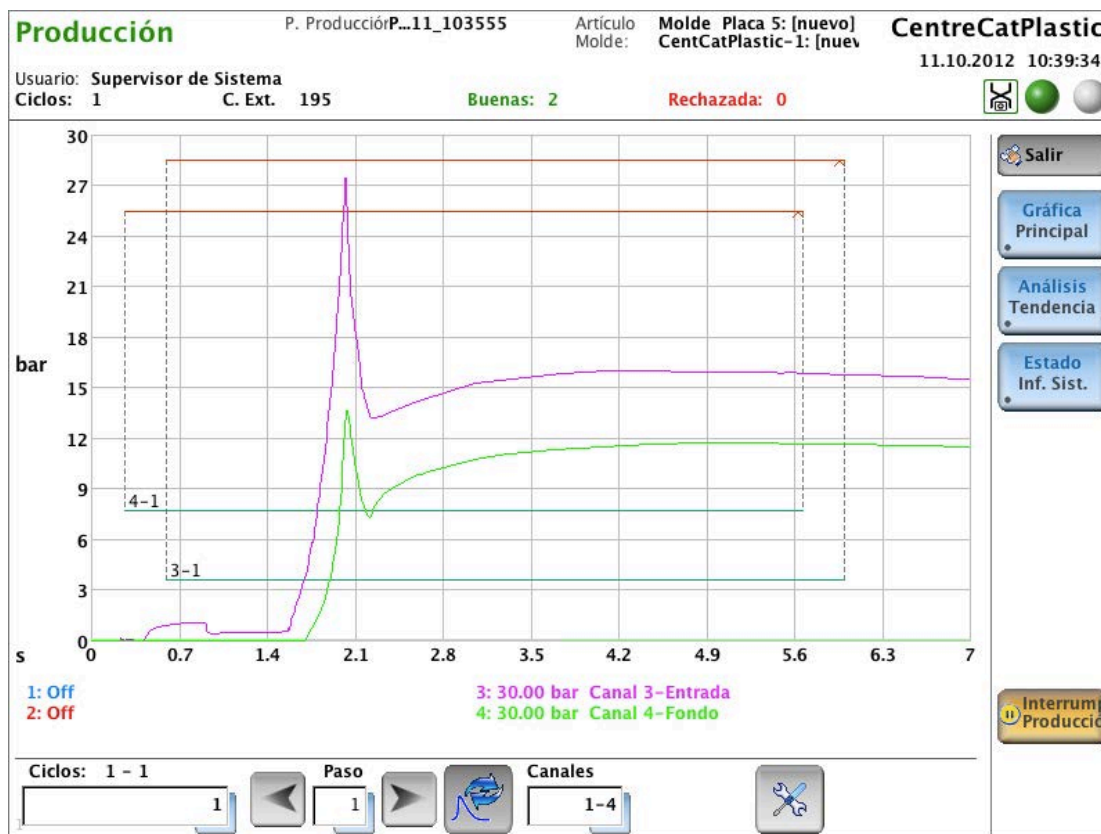


Figura 4.75. Gráfica de curvas de la presión en el interior de la cavidad por el proceso Mucell® en probetas de EPBC. Parámetros de proceso: Temperatura de molde= 40°C; velocidad de inyección= 90 cm³/s; volumen de dosificación= 47 cm³.

Asimismo, en la figura 4.75 se observa la curva registrada por el segundo sensor, que aparece más tarde al encontrarse más alejado de la entrada, mostrando un registro menor de presión pero con un trazo similar. En ambos casos destaca la recuperación en ambas presiones y su posterior descenso a partir de los 4 segundos.

Por su parte, en la tabla 4.32 se presentan los registros de las mediciones de la presión en la cavidad para la inyección de espumas estructurales de EPBC Isplen 171 H1M. Se observa que las presiones hidráulicas (quinta columna de la tabla), como es lógico son superiores a las presiones registradas por los sensores, siendo la mayor de 371 bares (37.1 MPa). Cabe aclarar que esta presión hidráulica es la que registra en la válvula de la máquina inyectora.

Tabla 4.32.

Valores de presión medida en el interior de la cavidad respecto a la presión hidráulica registrada y sus morfologías resultantes por sección en espumas de EPBC.

| T_{molde} | Vel_{Iny} | AEQ | Sección | Presión hidráulica | Presión cavidad | dif. P.H. cavidad | dif. entre sensores | N_0 | Tamaño promedio | E_{SF} |
|--------------------|----------------------|-----|---------|--------------------|-----------------|-------------------|---------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|
| (°C) | (cm ³ /s) | (%) | | (bar) | (bar) | (bar) | (bar) | (celdas/cm ³) | (μm) | (MPa) |
| 20 | 90 | 50 | A | 364.3 | 33.9 | 330.4 | 14.9 | 2.7×10^3 | 390 | 1117 |
| | | | C | 364.3 | 19.0 | 345.3 | 14.9 | 1.6×10^6 | 65 | 1062 |
| 40 | 70 | 50 | A | 333.1 | 32.9 | 300.2 | 15.4 | 2.7×10^3 | 408 | 1141 |
| | | | C | 333.1 | 17.5 | 315.7 | 15.4 | 1.8×10^6 | 68 | 1117 |
| 40 | 90 | 50 | A | 353.9 | 36.3 | 317.6 | 15.4 | 4.2×10^3 | 379 | 1229 |
| | | | C | 353.9 | 20.9 | 333.0 | 15.4 | 1.8×10^6 | 57 | 1156 |
| 40 | 90 | 47 | A | 371.6 | 27.6 | 344.1 | 13.9 | 9.1×10^4 | 187 | 962 |
| | | | C | 371.6 | 13.7 | 357.9 | 13.9 | 3.4×10^6 | 71 | 1080 |
| 40 | 110 | 50 | A | 370.7 | 33.7 | 337.0 | 12.9 | 6.5×10^3 | 322 | 1041 |
| | | | C | 370.7 | 20.9 | 349.9 | 12.9 | 1.9×10^6 | 61 | 1091 |
| 60 | 90 | 50 | A | 357.4 | 36.4 | 321.0 | 16.0 | 3.5×10^3 | 451 | 1134 |
| | | | C | 357.4 | 20.4 | 337.0 | 16.0 | 8.1×10^5 | 84 | 1205 |

La caída de presión más alta es de 358 bares (35.8 MPa) en condiciones de temperatura intermedia de molde (40 °C), velocidad intermedia de inyección (90 cm³/s), y un volumen 47 cm³, favoreciendo la nucleación de una mayor cantidad de celdas. Esta condición de hecho favoreció la formación de la población celular más elevada en la zona más alejada del punto de inyección, la sección C con 3.4×10^6 celdas por cm³, aunque a su vez es la que presenta mayores diferencias entre densidades celulares entre las secciones extremas (A y C).

En lo que respecta al diámetro promedio, se observan grandes diferencias entre esta sección, de 71 μm, y la más cercana al punto de inyección, que es de 187 μm. Sin embargo, esta condición es la que presenta la menor de estas diferencias en comparación con el resto de las condiciones estudiadas, apenas de 161 μm. Diferencias aparte, toda las secciones C exhiben valores mucho menores que en las secciones A, lo que evidencia el denominado “efecto entrada”.

En cuanto a la condición referida, a pesar de tener la mayor densidad celular y estructuras celulares comparativamente uniformes, el tamaño promedio de celda más pequeño se logró con un volumen de dosificación de 50 cm³, aunque esta diferencia se encuentra dentro un rango muy pequeño de variación. En la figura 4.76 se presenta una comparativa de tamaños de celda a escala, referenciada a su correspondiente caída de presión.

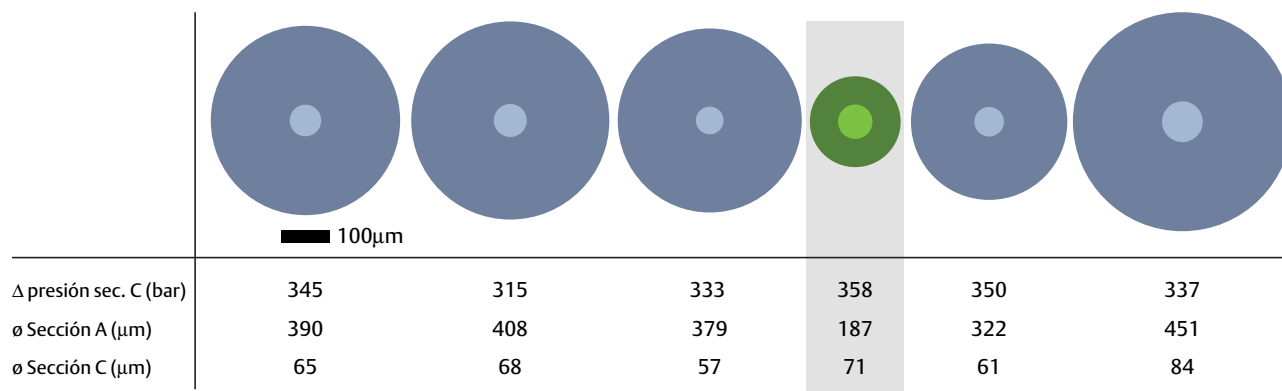


Figura 4.76. Gráfica comparativa de los diámetros promedio de las condiciones estudiadas respecto a las caídas de presión registradas por el segundo sensor en espumas inyectadas de EPBC.

Se comprueba que la mayor caída de presión induce la nucleación de poblaciones celulares más homogéneas, si bien no son las más finas, los tamaños de celda en la sección C se encuentran dentro de lo que comercialmente se acepta como microcelular.

4.6.2. Estudio de la presión en la cavidad en PETG espumado físicamente

A continuación, en la tabla 4.33 se presentan las condiciones seleccionadas en la inyección de placas de PETG por sistema Mucell®:

Tabla 4.33.

Condiciones de proceso por medio de sistema Mucell para la inyección de placas cuadradas de PETG de 5mm.

| T_{molde} (°C) | Vel_{iny} (cm ³ /s) | Vol (cm ³) |
|----------------------------|--|---------------------------|
| 20 | 110 | 55 |
| 20 | 110 | 50 |
| 20 | 110 | 47 |
| 40 | 90 | 50 |
| 40 | 110 | 50 |
| 40 | 130 | 50 |

Por su parte en la figura 4.77 se muestra una gráfica obtenida con el sistema CoMO de Kistler, inyectando una pieza sólida de PETG y otra utilizando el sistema de espumación física Mucell. Las curvas de la pieza sólida muestran presiones en torno a los 230 bares en ambos sensores, mientras que las curvas pequeñas, que corresponden a las condiciones optimizadas de procesamiento Mucell, logran registros en torno a los 18 bares.

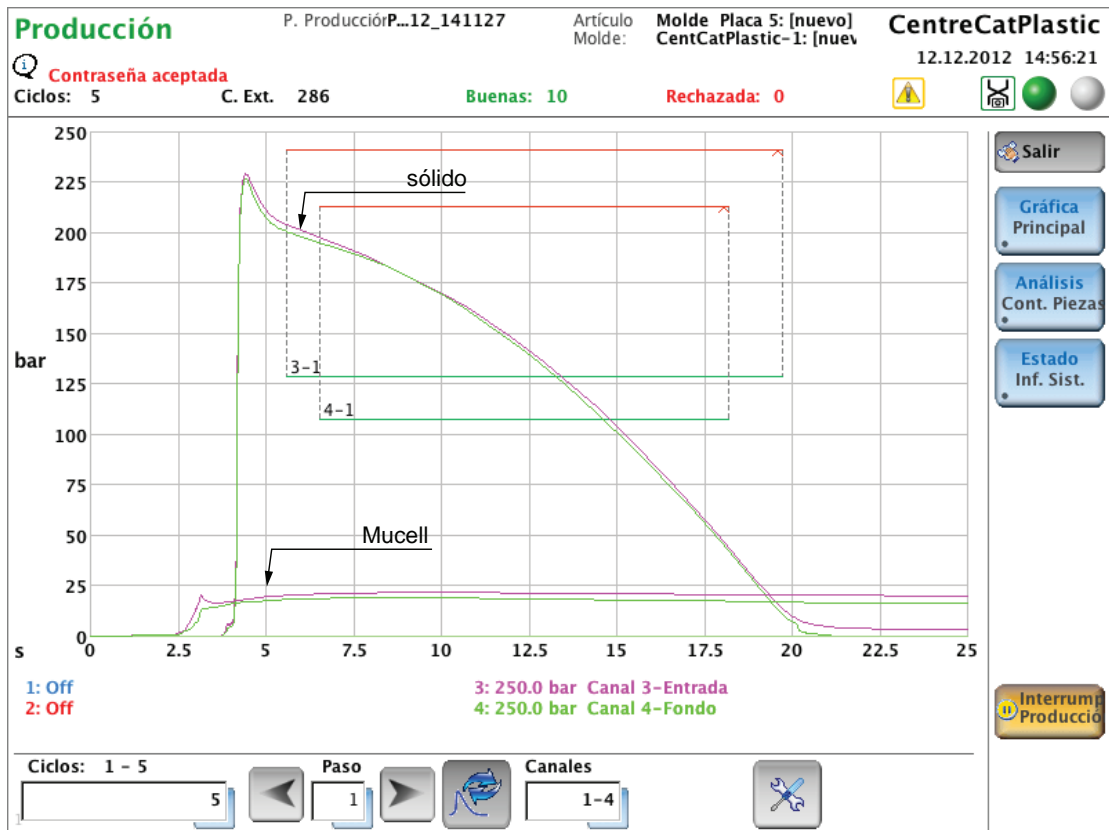


Figura 4.77. Gráfica de curvas típicas de la presión en el interior de la cavidad obtenidas con los parámetros de proceso en PETG. Las curvas de mayor registro corresponden al sólido procesado con: $T_{\text{molde}} = 20^{\circ}\text{C}$; $Vel_{\text{iny}} = 90 \text{ cm}^3/\text{s}$; $Vol = 70 \text{ cm}^3$. Curvas Mucell obtenidas con los mismo parámetros con volumen de 47 cm^3 .

En ambos casos dichas piezas se obtuvieron con los parámetros: temperatura del molde a 10°C , velocidad de inyección de $90 \text{ cm}^3/\text{s}$, y volumen de dosificación de 70 cm^3 para el sólido y de 47 cm^3 para esta condición de la comparativa de la imagen. El resto de las condiciones se obtuvo ajustando la temperaturas de molde, velocidad de inyección y volumen dosificación de acuerdo a la tabla 4.33.

Las curvas observadas en inyección con sistema Mucell presentan un pequeño pico agudo al inicio del ciclo de inyección y una súbita caída de presión, por debajo de los 14 bares aunque se observa que hay una recuperación posterior al punto mínimo alcanzado, pasando por una etapa de estabilización hasta al ciclo de enfriamiento. Después comienza un suave descenso en la presión que se prolonga hasta la apertura del molde y la expulsión de la pieza. El plateau es consecuencia de la presión residual ejercida por el gas y el material plástico en el interior de la cavidad. También en la figura 4.77 se observa la curva registrada por el segundo sensor (en la zona más alejada de la entrada) con un registro menor de presión, pero con un trazo similar a la del primer sensor. En ambos casos destaca la suave recuperación en ambas presiones y su posterior descenso. Este registro débil pero constante es consecuencia de la presión que el material en expansión aún ejerce sobre el sensor. Por su parte los registros de las mediciones de la presión en la cavidad para la inyección de espumas microcelulares de PETG se presentan en la tabla 4.34. Los registros corresponden a las condiciones seleccionadas para el estudio de la morfología celular. Se observa que las presiones hidráulicas son elevadas, siendo la mayor de 1114 bares (114.0 MPa).

La caída de presión más alta que se registró es de 1058 bares (105.8 MPa) en condiciones de alta velocidad de inyección, de 130 cm³/s, temperatura de molde a 40°C y un volumen 50 cm³. Una elevada caída de presión favorece la nucleación de más celdas en el rango de esta dosificación. Esta condición de hecho favoreció la formación de poblaciones celulares más densas en la zona más alejada del punto de inyección. No obstante se observa que se obtuvieron tamaños de celda dispares entre las secciones de la cavidad más cercanas y alejadas respecto al punto de inyección (94 μm), aunque esta diferencia es atribuible a que en la zona cercana al punto de inyección ya hay material fundido que presenta oposición al material que aún está ingresando a la cavidad. Esto indica que las altas velocidades de inyección favorecen la caída de presión requerida para inducir la nucleación de poblaciones mayores de celdas con tamaños más pequeños.

Tabla 4.34.

Valores de presión medida en el interior de la cavidad respecto a la presión hidráulica registrada y sus morfologías resultantes por sección en espumas de PETG.

| T_{molde} | Vel_{iny} | AEQ | Sección | Presión hidráulica | Presión cavidad | dif. P.H. cavidad | dif. entre sensores | N_0 | Tamaño promedio | E_{SF} |
|--------------------|----------------------|-----|---------|--------------------|-----------------|-------------------|---------------------|------------------------|-----------------|-----------------|
| (°C) | (cm ³ /s) | (%) | | (bar) | (bar) | (bar) | (bar) | (cel/cm ³) | (μm) | (MPa) |
| 20 | 110 | 54 | A | 946 | 190.8 | 755.2 | 1.7 | 1.8×10^4 | 189 | 2008 |
| | | | C | 946 | 189.0 | 756.9 | 1.7 | 2.3×10^5 | 85 | 1971 |
| 20 | 110 | 50 | A | 989 | 29.5 | 959.5 | 1.8 | 2.0×10^5 | 88 | 1980 |
| | | | C | 989 | 27.7 | 961.3 | 1.8 | 1.8×10^7 | 24 | 1798 |
| 20 | 110 | 47 | A | 900 | 18.8 | 881.2 | 4.7 | 4.3×10^6 | 59 | 1723 |
| | | | C | 900 | 14.1 | 885.9 | 4.7 | 7.3×10^6 | 27 | 1626 |
| 40 | 90 | 50 | A | 971 | 50.5 | 920.5 | 3.3 | 9.9×10^4 | 131 | 1884 |
| | | | C | 971 | 47.2 | 923.9 | 3.3 | 1.9×10^7 | 28 | 1780 |
| 40 | 110 | 50 | A | 1037 | 54.2 | 982.8 | 3.8 | 7.5×10^4 | 124 | 1986 |
| | | | C | 1037 | 50.4 | 986.6 | 3.8 | 9.5×10^6 | 32 | 1718 |
| 40 | 130 | 50 | A | 1114 | 59.2 | 1054.8 | 3.3 | 7.3×10^4 | 127 | 1957 |
| | | | C | 1114 | 55.9 | 1058.1 | 3.3 | 1.2×10^6 | 33 | 1755 |

Sin embargo, con un volumen de dosificación de 47 cm³, y a baja temperatura de molde, la caída de presión que favoreció la producción de poblaciones más homogéneas, fue de 885 bares (88.5 MPa). Asimismo la diferencia entre los registros de los sensores de esta condición es de 4.71 bares, la mayor diferencia de todas las condiciones estudiadas, pero esto es atribuible a que la sensibilidad del sensor es muy pequeña como para captar diferencias tan sutiles en presiones muy bajas. Por otro lado, hay menos material en expansión dentro de la cavidad, lo que explicaría un registro más bajo en ambos sensores, y por otro lado el molde a baja temperatura solidifica la piel más rápidamente y con ello amortigua la presión ejercida sobre el sensor. Con el molde caliente, aun es posible registrar la fuerza expansiva del material dado que aún está lo suficientemente viscoso para transmitir la expansión celular que ocurre en el interior.

Asimismo se observa que la menor caída de presión de las condiciones estudiadas produjo las estructuras celulares con las diferencias más grandes en lo referente al tamaño promedio de celda (189 μm en la zona A y 85 μm en la zona C) así como la densidad celular más baja. En este caso, el nivel de presión registrado por el sensor en cavidad es el mayor de todas las condiciones, lo que es lógico dado que se trata de la muestra procesada con el menor porcentaje de ahorro, es decir, con el mayor volumen de dosificación (54 cm^3).

En la figura 4.78 se presenta una comparativa de tamaños de celda a escala, referenciada a su correspondiente caída de presión. Para efectos comparativos, en el recuadro superior izquierdo de la figura 6 se incluye la esquemática de los tamaños promedio de celda más pequeños del EPBC presentados en la sección anterior.

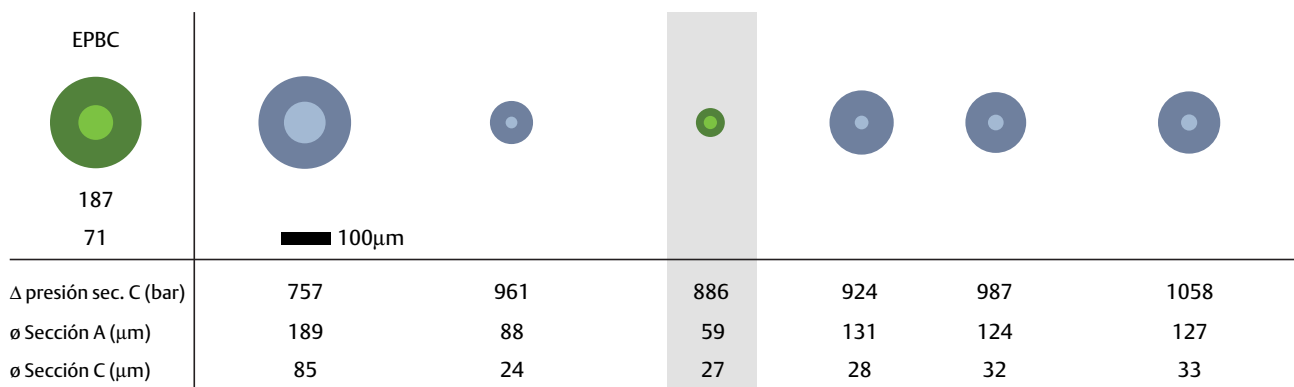


Figura 4.78. Gráfica comparativa de los diámetros promedio de las condiciones estudiadas respecto a las caídas de presión registradas por el segundo sensor en espumas inyectadas de PETG.

Se observa con claridad que el tamaño promedio de celda obtenido con el PETG espumado físicamente es comparativamente más pequeño que el tamaño promedio de celda más pequeño del EPBC.

4.6.3. Simulación del proceso de inyección de placas cuadradas de PETG de 5 mm

Se efectuó la simulación por ordenador del llenado de la cavidad en inyección convencional de las placas cuadradas de PETG. El programa registra un ciclo muy parecido al real, aunque con sutiles diferencias en las presiones medidas por los sensores. En la figura 4.79 se presenta la curva tomada durante el proceso de inyección real a 90 cm^3/s .

Se observa que el PETG fundido entra con mucha rapidez dado que se encuentra en un estado poco viscoso, casi líquido. En esta etapa del inicio del llenado, la curva es prácticamente vertical, evidenciando la alta velocidad utilizada. Al final de la vertical, el pico de presión se localiza en torno a los 250 bares (25 MPa). Después del pico se experimenta una abrupta pero breve caída de presión, pasando a presión de mantenimiento, la cual va disminuyendo gradualmente conforme avanza el ciclo hasta la apertura del molde y expulsión de la pieza.

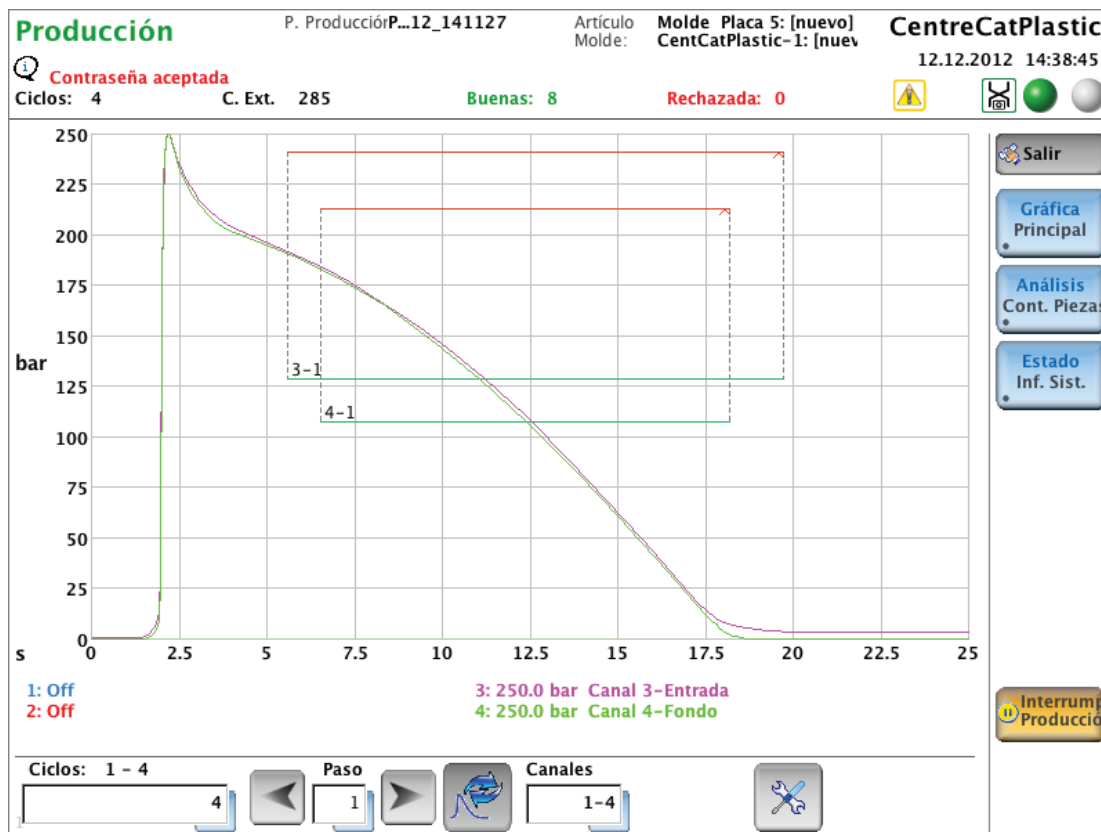


Figura 4.79. Gráfica de curvas presión/tiempo obtenidas durante la inyección convencional de PETG a 90 cm³/s.

La curva no describe un plateau típico que se observa cuando se grafica la presión hidráulica frente al tiempo, pero se verifica que se efectúa la compactación del material fundido. En este caso la presión registrada es la existente en el interior de la cavidad, que tiene un perfil diferente a la anteriormente mencionada.

En la figura 4.80 se presenta una captura de pantalla de las curvas de presión de la cavidad tomadas en los mismos puntos en que se localizan los sensores en el molde real. Se observa que los valores de presión rondan los 30 MPa, lo cual concuerda con lo observado en el monitoreo del proceso de inyección real. Sin embargo, después del pico observado, la caída de presión se presenta constante, describiendo una pendiente de 45 grados, llegando hasta los 0 MPa a los 7.5 segundos del ciclo, mientras que en el proceso real el tiempo para que la presión descienda a 0 MPa es de aproximadamente 17.5 s. Esta diferencia se debe a que en la simulación, cuando deja de existir “vena líquida” [Michaeli, 1998], es decir cuando el bebedero se solidifica, el programa no aplica más presión, mientras que en el proceso real, la aplicación de presión por la máquina se traslada y sigue leyéndose en el sensor.

A pesar de que el programa indica que cuenta con la información requerida para efectuar la simulación del llenado de la cavidad por el proceso Mucell® dentro su base de datos de materiales, en el presente trabajo no fue posible determinar con certeza si la información utilizada por el programa es correcta para efectuar este tipo de simulaciones.

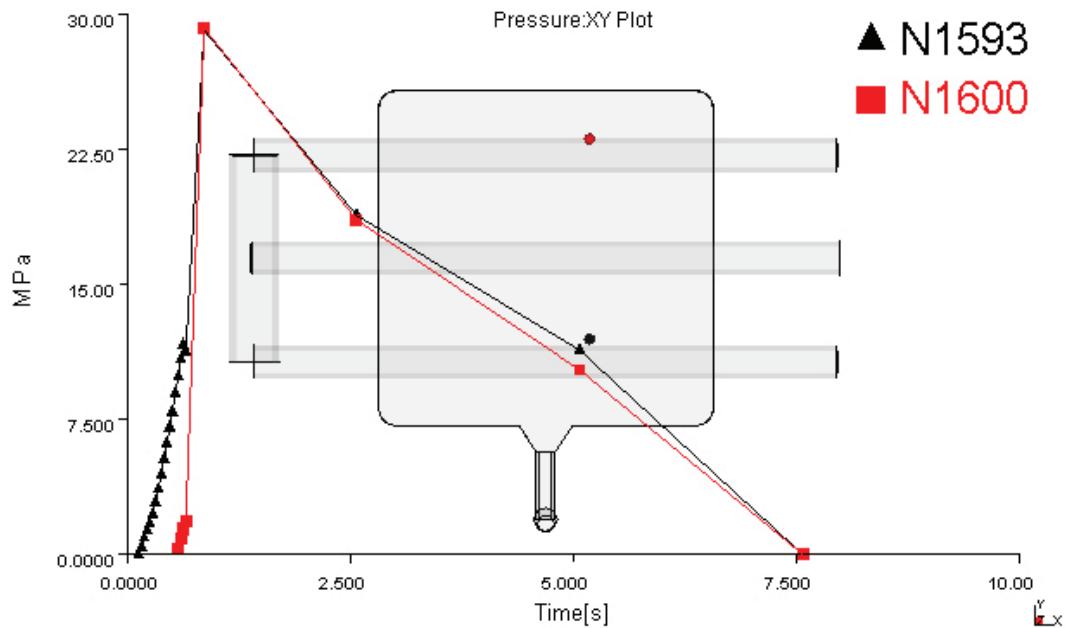


Figura 4.80. Gráfica de curvas presión/tiempo obtenidas durante la simulación de la inyección convencional de PETG a 90 /s.

4.7. Comparativa general

Una vez conocidas las estructuras celulares y las propiedades obtenidas a través de los diferentes procesos de moldeo y sus parámetros correspondientes, a continuación se establece una comparativa general. Se parte de la morfología celular dado que como se ha observado en este estudio, los efectos de los parámetros de proceso son diferentes para cada material y método de espumación.

De manera general se observó que en el EPBC espumado con agente físico se producen estructuras celulares que varían a lo largo de la sección de la pieza, es decir, existe un efecto de entrada que es inherente al proceso de inyección, siendo más notorio entre la sección más cercana al punto de inyección (sección A) y la más alejada (sección C). Este efecto de entrada se acentúa cuando se utiliza espumante físico y es más evidente en EPBC mientras que en PETG su efecto es menor (aunque sigue existiendo) por la mejor capacidad de espumación del PETG.

Por otro lado, con el PETG se observa una buena solubilidad tanto del N_2 para espumación física como del agente espumante químico, por lo que destaca su gran facilidad para espumar por ambos métodos. Con espumación física, se observa que si bien las estructuras celulares también exhiben cierta anisotropía por el efecto de la entrada, esta es moderada si se compara con el EPBC espumado físicamente. En cuanto al efecto general del agente espumante químico, se observa gran uniformidad tanto en densidad celular como en el tamaño promedio de celda, aunque como se verá más adelante, con agente espumante químico el tamaño promedio de celda tiende a ser mayor. En lo referente a las densidades celulares, con el EPBC espumado físicamente se obtuvieron

densidades celulares muy dispersas, desde 9.3×10^2 hasta una máxima de 3.4×10^6 celdas por cm^3 (ambas en sección C pero de diferente condición) lo que representa una variación de 4 órdenes de magnitud en la cantidad de celdas por unidad de volumen. Este mismo material espumado químicamente permitió obtener densidades entre las 1.1×10^4 y 2.8×10^5 celdas por cm^3 , apenas dos órdenes de magnitud de diferencia, lo cual evidencia una mayor uniformidad en este aspecto. En el PETG se observó que así como los tamaños promedio de celda presentaron menores diferencias, las densidades celulares de igual forma varían poco. En espumación física, se lograron densidades celulares entre 1.9×10^4 y 1.9×10^7 celdas por cm^3 (tres órdenes de magnitud de diferencia) mientras que en espumación química se lograron densidades celulares entre las 4.6×10^4 y las 3.5×10^6 celdas por cm^3 .

En la figura 4.81, siguiendo un modelo esférico de celda se presenta una comparativa de los diámetros promedio de las secciones más lejana (sección C en tono más claro) y cercana (sección A en tono oscuro) al punto de inyección. Se observa que el proceso de espumación física produce espumas con mayor anisotropía que por espumación química en donde los tamaños de celda son más uniformes. También se observa que es posible lograr tamaños de celda similares a los que se obtienen por espumación física en el PETG, y en el caso del EPBC, obtener celdas aún más finas.

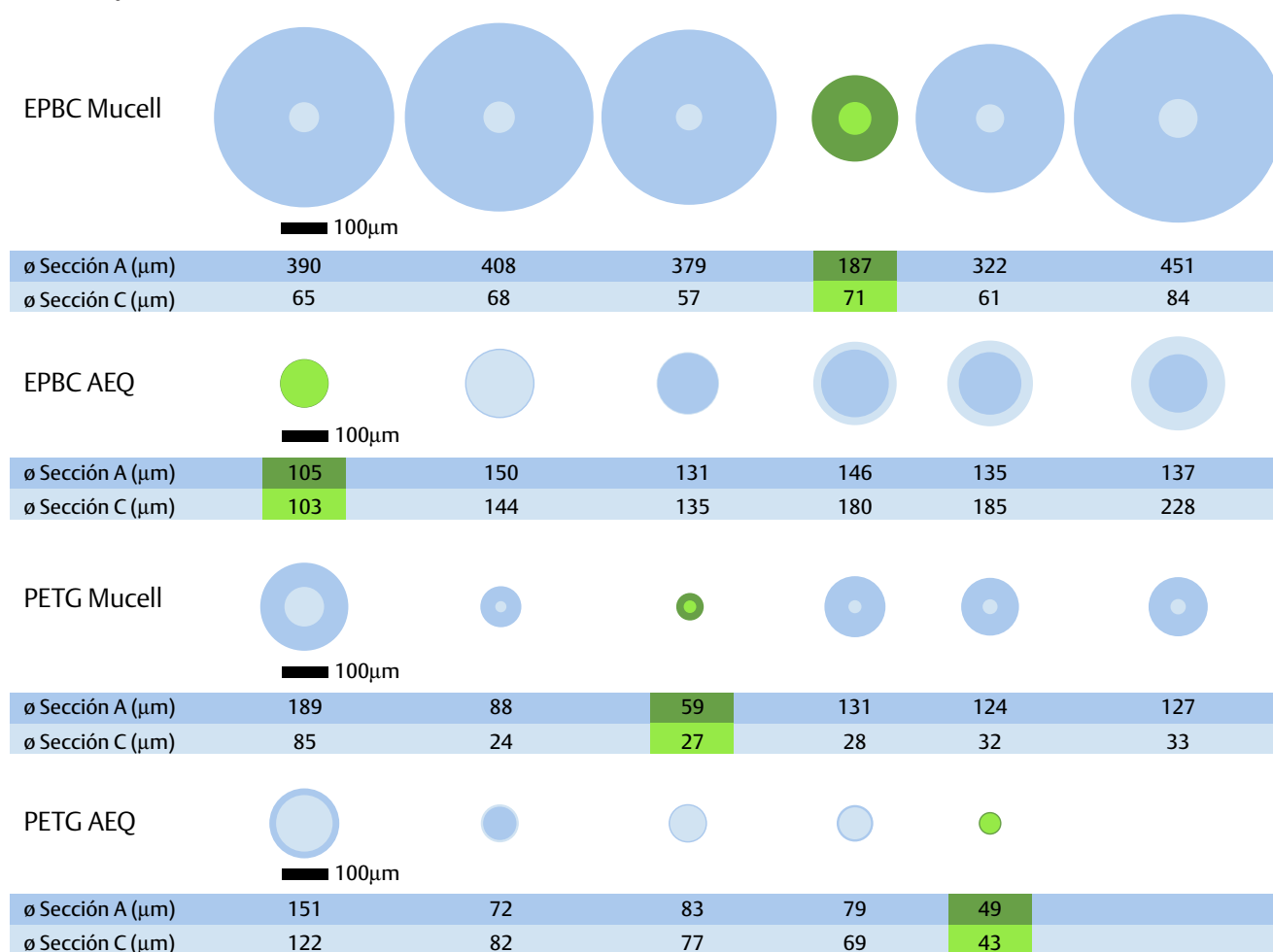


Figura 4.81. Esquema comparativo de los diámetros promedio de las estructuras celulares obtenidas por los métodos de espumación química y espumación física (Mucell®).

En las condiciones estudiadas en este trabajo, en general el EPBC es más fácil de espumar por vía química, mientras que con el PETG ambos métodos producen resultados similares. En lo que respecta a la densidad celular, en la figura 4.82 se presenta una comparativa de la densidad celular respecto al volumen de dosificación en espumación física y respecto al porcentaje de agente espumante por espumación química. En dicha figura se indica además la sección a la que corresponde la densidad celular encontrada a efectos de mostrar las tendencias generales y las particulares de cada condición.

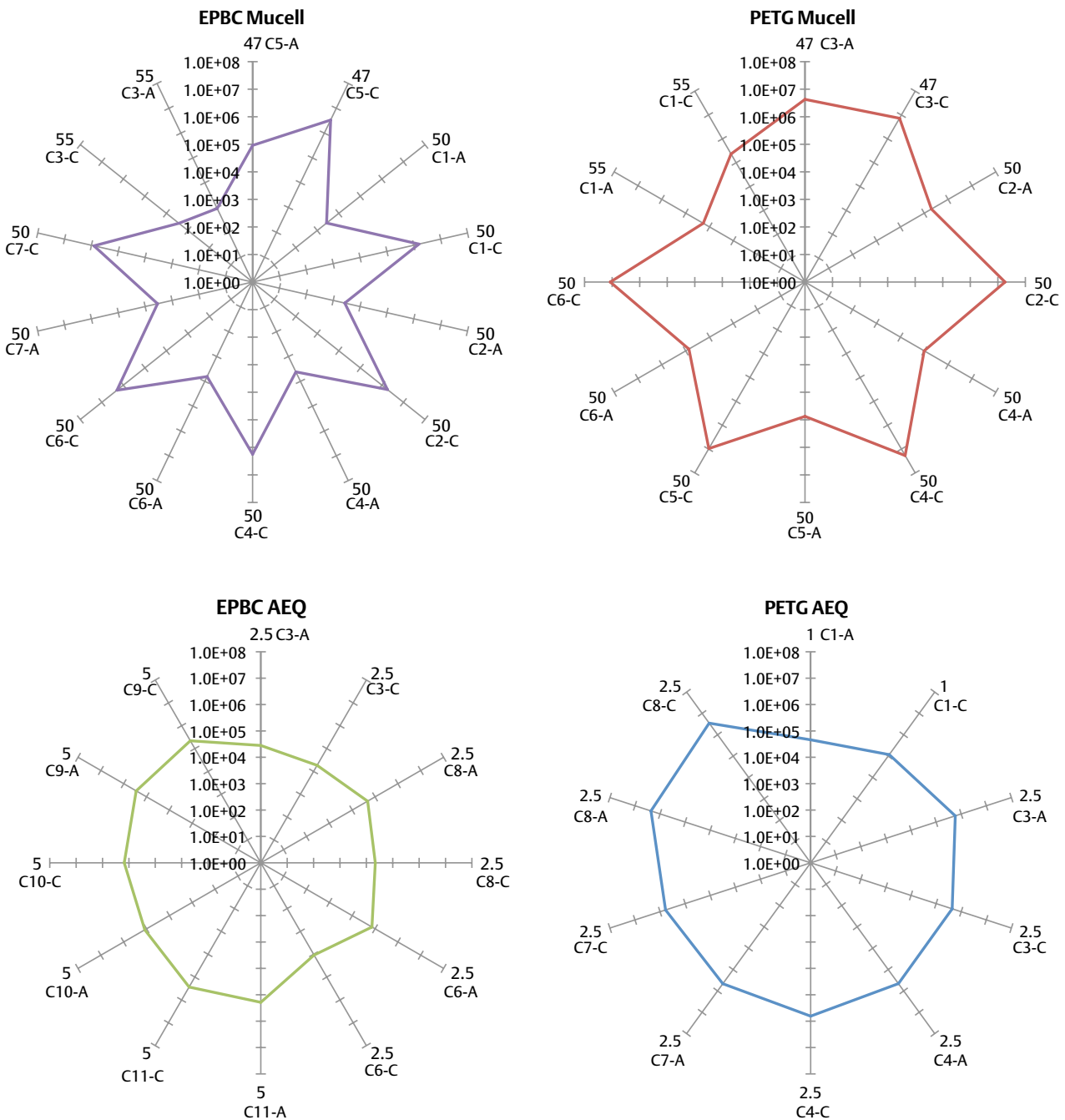


Figura 4.82. Esquema comparativo de las densidades celulares obtenidas por los métodos de espumación química en porcentaje de agente espumante y espumación física (Mucell®) por volumen de dosificación.

Se observan picos abruptos hacia densidades celulares más bajas en Mucell porque son los que corresponden a la sección A, donde como ya se ha observado con anterioridad, las densidades celulares son menores respecto a las secciones C de la mis-

ma placa inyectada, confirmando lo observado previamente en estudios de simulación numérica [Arefmanesh, 1990] como en datos experimentales [Lee, 2008]. Asimismo se corrobora visualmente la tendencia a la homogeneidad de esta propiedad a lo largo de la sección de la pieza cuando se utilizan agentes espumantes químicos y para cualquiera de los materiales, debido a que la acción de estos es igual en toda la pieza y no se producen efectos de entrada, pues la espumación es función del contenido del agente espumante y de la temperatura para que se dé la liberación del gas, y no está tan afectada por caídas de presión que se dan en cada zona del molde.

En lo que se refiere al espesor de piel, en la figura 4.83 se presentan las tendencias de los espesores en función de la temperatura de molde, que es el parámetro que en parte permite controlar esta característica en las piezas inyectadas.

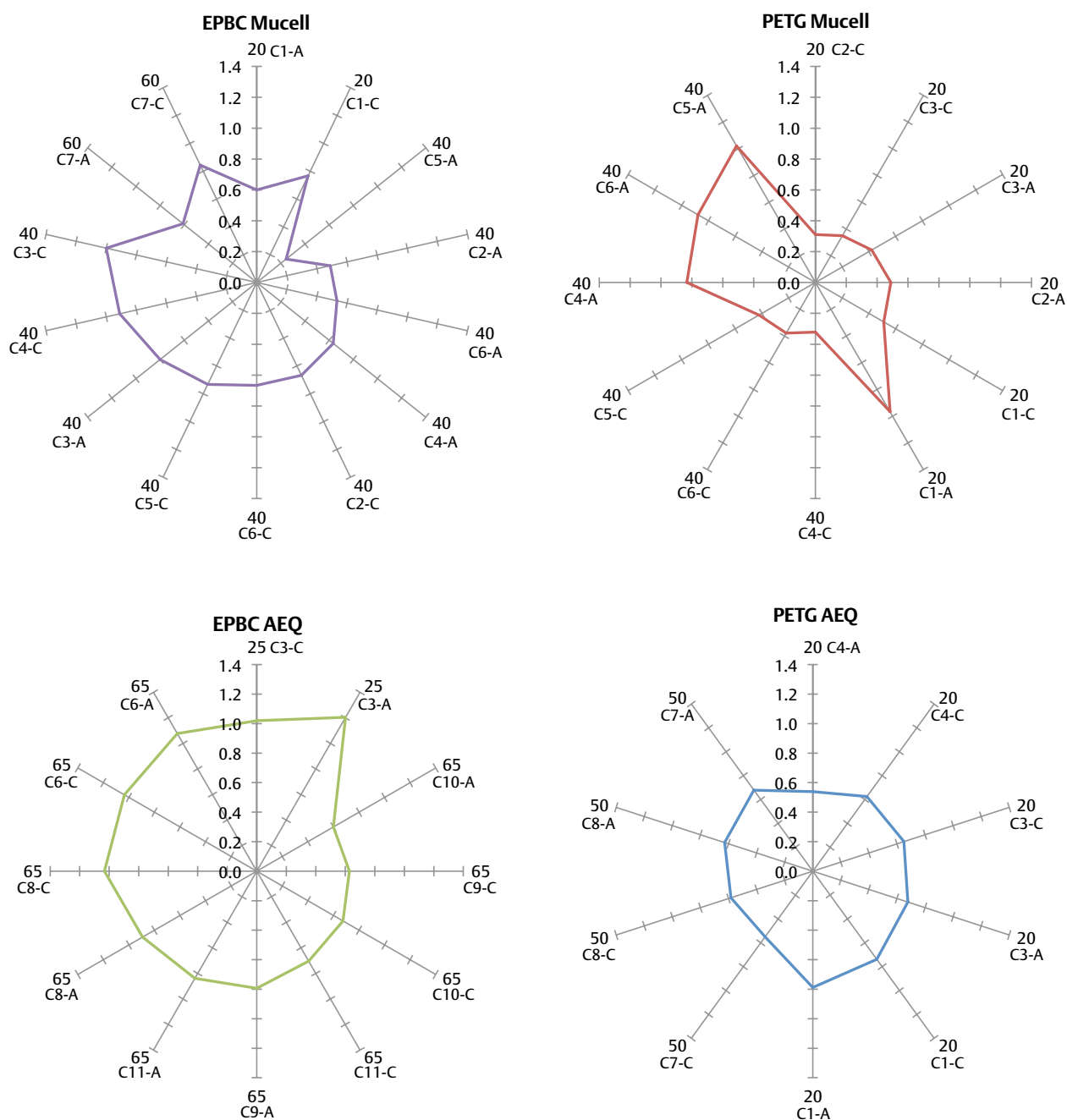


Figura 4.83. Esquema comparativo de los espesores de piel obtenidos en función de la temperatura de molde empleada según el tipo de material y método de espumación.

Se puede observar que por espumación física, los espesores de piel con el molde frío difieren mucho dependiendo del material, si bien se observan picos entre secciones de una misma condición como se observó con la densidad celular. El espesor promedio en EPBC Mucell es mayor a 20°C disminuyendo conforme aumenta la temperatura del molde (40 y 60°C). Esto es coherente con una menor resistencia del material fundido frente a la espumación. A mayor temperatura la expansión celular es más fácil mientras que a menor temperatura se inhibe. Puesto que el espesor de piel se ha tomado como aquella zona no espumada del material, existe una notable influencia de los parámetros de proceso en dicha medida. Los cambios más bruscos se producen con el PETG espumado físicamente en el que se aprecia el aumento del espesor de piel entre las secciones con una temperatura de molde inicial de 20°C, y nuevamente, un pico de caída del espesor a 40°C, para nuevamente incrementar con la disminución de la fuerza expansiva, producto de un menor volumen dosificación. En lo que respecta al efecto de la temperatura de molde en los materiales espumados químicamente, a pesar de presentar picos en el cambio de temperatura, se aprecia la progresiva disminución de la fuerza expansiva del gas en todas las secciones de las placas a medida que la temperatura de molde disminuye, lo que da como resultado espesores de mayor tamaño y más uniformes a lo largo de la pieza.

En la figura 4.84 se presenta una comparativa de muestras de PETG obtenidas por ambos métodos de espumación para las condiciones en las que se produjeron las estructuras celulares más finas. Del análisis de la morfología celular se desprenden dos diferencias fundamentales de la espumación química respecto a la física. En espumación química (con CO₂) los espesores de piel y los núcleos espumados son más homogéneos y constantes a lo largo de la sección de la pieza. Por otro lado, al conseguirse pieles más gruesas, las muestras obtenidas por espumación química tienen un desempeño mecánico mayor que el de sus contrapartes obtenidas por espumación física.

| | PETG AEQ (C8) ← (flujo) | | PETG Mucell (C3) ← (flujo) | |
|---------------------------------|-------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------|
| | C | A | C | A |
| E_{sf} (MPa) | 1891 | 1898 | 1626 | 1723 |
| σ_{max} (MPa) | 62 | 64 | 52 | 57 |
| E_{sf} específico (MPa) | 1731 | 1744 | 1629 | 1707 |
| σ_{max} específica (MPa) | 57 | 59 | 52 | 56 |
| ρ (g/cm ³) | 1.092 | 1.088 | 0.993 | 1.008 |
| N_0 (celdas/cm ³) | 3.5×10^6 | 2.3×10^6 | 7.3×10^6 | 4.3×10^6 |
| tamaño prom. (μ m) | 43 | 49 | 27 | 59 |
| espesor de piel (mm) | 0.58 | 0.63 | 0.31 | 0.49 |

Figura 4.84. Esquema comparativo de muestras de PETG obtenidas por espumación química (izquierda) y espumación física (Mucell®) (a la derecha).

No obstante, en lo que refiere al tamaño promedio de celda, se comprueba que la espumación física con N₂ produce estructuras con diámetro promedio menor que con el agente espumante químico. Sin embargo, a pesar de ello, los valores específicos a flexión de las espumas fabricadas por Mucell se encuentran por debajo de los valores de las muestras espumadas químicamente, y como se mencionó en su momento, las densidades de este material espumado son muy cercanas a las del sólido.

En cuanto al EPBC (ver figura 4.85) de igual forma que con el PETG, en la comparativa se presentan las muestras en las que por ambos métodos se obtuvieron las morfologías más finas del conjunto de experimentos. En cuanto al tamaño promedio de celda, la muestra obtenida por espumación física presenta el diámetro promedio más pequeño, de 71 μm en la zona C. Sin tener en cuenta el efecto de la entrada, la espumación física produce tamaños de celda más pequeños. No obstante, la diferencia con la muestra espumada químicamente no es muy importante.

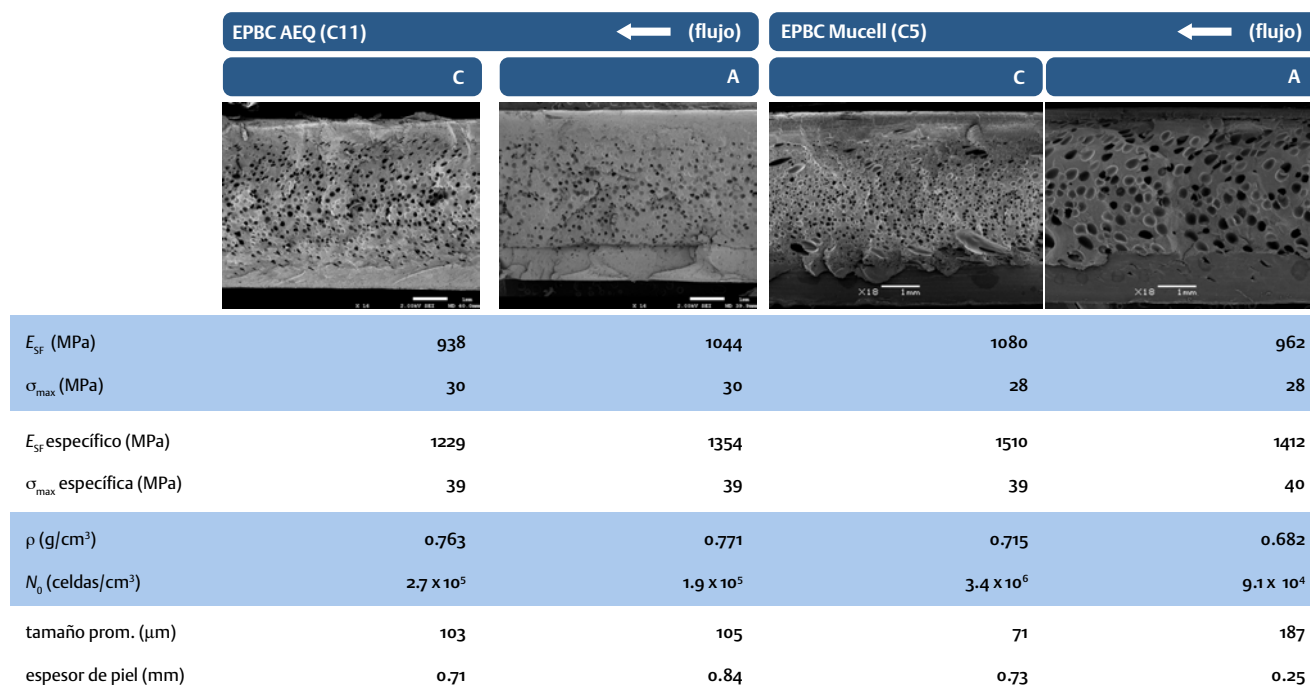


Figura 4.85. Esquema comparativo de muestras de EPBC obtenidas por espumación química (izquierda) y espumación física (Mucell®) (a la derecha).

Como ya se mencionó, con el método de espumación física las estructuras con morfologías más finas se localizan al final de la cavidad y los espesores de piel son más delgados en la zona cercana al punto de inyección. Por el contrario, en espumación química se observa que las morfologías son similares en ambas secciones, con la salvedad de que el espesor de la piel en la zona cercana al punto de inyección es más gruesa que en espumación física. En este caso se puede atribuir en primera instancia a que la expansión celular inicia dentro del husillo, lo que hace que el polímero entre ya espumado a la cavidad con su máxima fuerza expansiva. Conforme se va acumulando material durante el llenado, la fuerza expansiva del gas disminuye progresivamente. Asimismo a pesar de estar sujeto a un gradiente de temperatura mayor en la zona cercana al punto de inyección, el material fundido es lo suficientemente viscoso para inhibir la fuerza expansiva del gas disuelto en el polímero.

En la figura 4.86 se presentan las tendencias de la respuesta mecánica del módulo y el módulo específico respecto a los espesores de piel de los materiales obtenidos por ambos métodos de espumación.

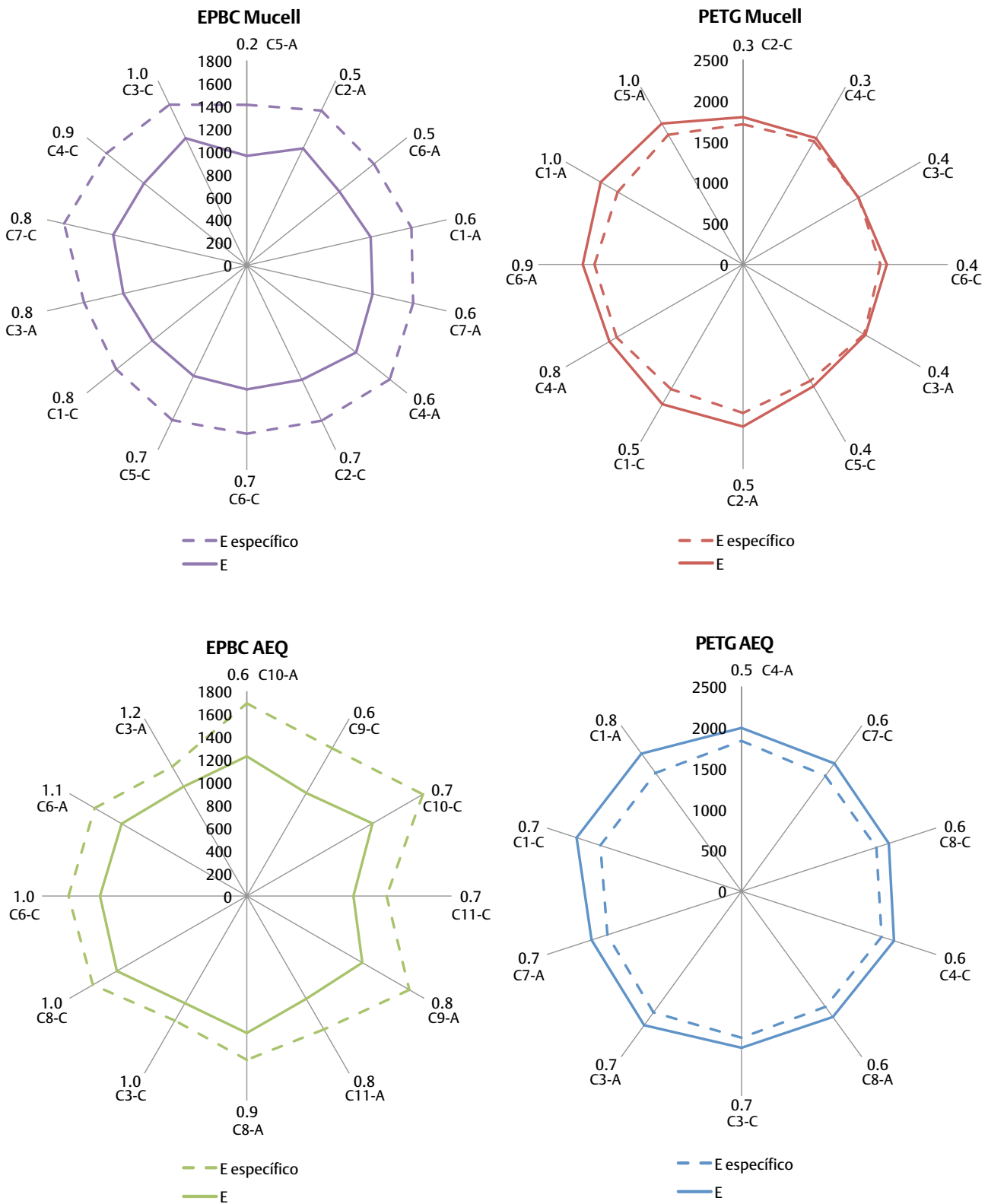


Figura 4.86. Gráfica comparativa de las tendencias de las respuestas de los módulos elástico y específico de cada material de acuerdo al método de espumación utilizado en función del espesor de piel.

En general, se observa la concordancia del incremento de esta propiedad con el incremento en el espesor de piel, a pesar de que en el EPBC espumado químicamente se observa un ligero pico donde tiende a disminuir, con 0.7 mm de espesor. No obstante, esto se puede atribuir a la distribución de tensiones de la estructura celular [Barzegari, 2009] de esta condición que presenta una mayor densidad celular y menor tamaño promedio de celda.

En el estudio de flexión en este material se ha visto que, al existir igualdad en espesores de piel entre dos muestras, las disminuciones de la respuesta del módulo están asociadas a las densidades celulares más elevadas. Asimismo, se aprecia que los valores de módulo en el PETG son mayores a los del módulo específico dada su relativamente elevada densidad (1.27 g/cm^3).

De igual forma, en la figura 4.87 se presentan las tendencias de las tensiones máxima y específica, en función del espesor de piel. Se observa que la tensión máxima tiende a ser semejante entre las diferentes condiciones de proceso y presenta una gran correspondencia con los espesores de piel logrados.

En general se observa que el parámetro determinante en la respuestas mecánica es la concentración de agente espumante, en espumación química o bien el volumen de dosificación en espumación física. La temperatura de molde influye solo en la medida en que ayuda a controlar temporalmente la viscosidad del material fundido favoreciendo la conservación de las estructuras celulares generadas. De igual forma, la velocidad de inyección solo tiene influencia en el proceso de espumación física dado que induce una mayor nucleación de celdas. No obstante variaciones de este parámetro no han dado cambios significativos en el espesor de piel, la cual depende mayormente de la cantidad de gas disuelto en el polímero y las temperaturas de proceso y del molde.

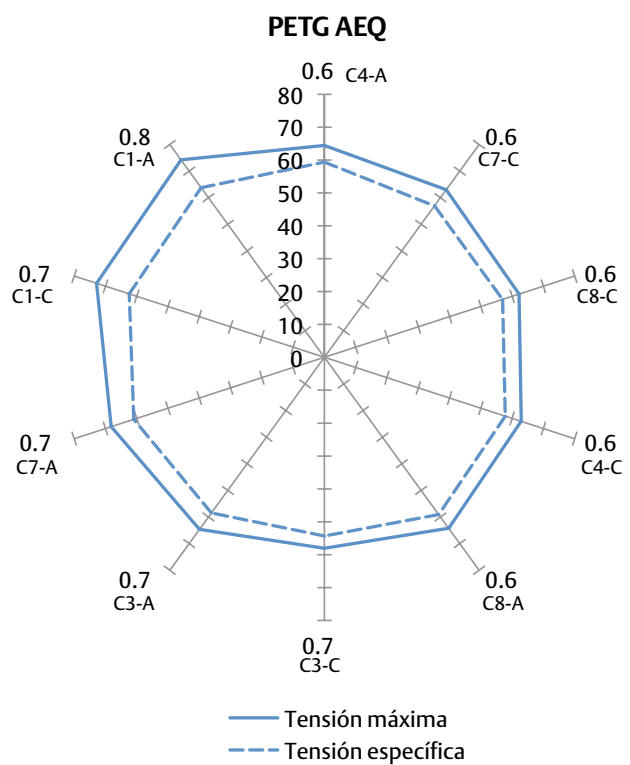
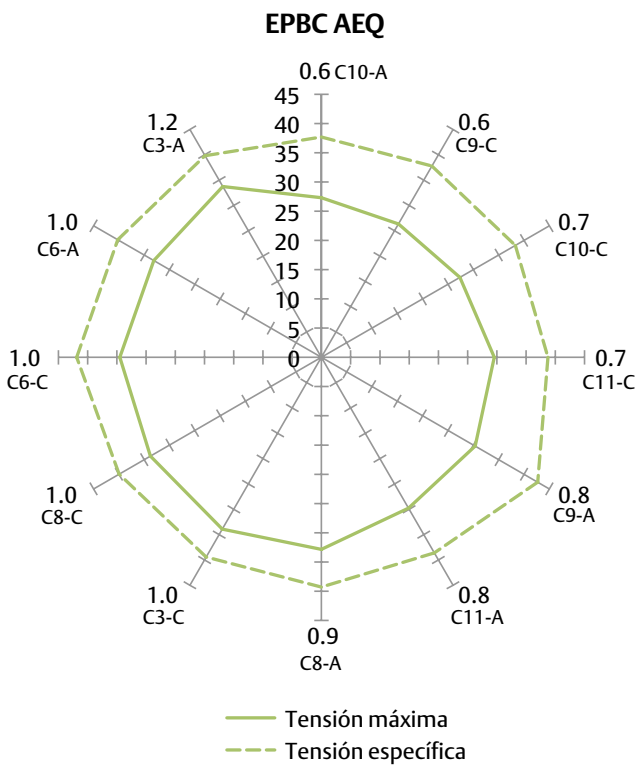
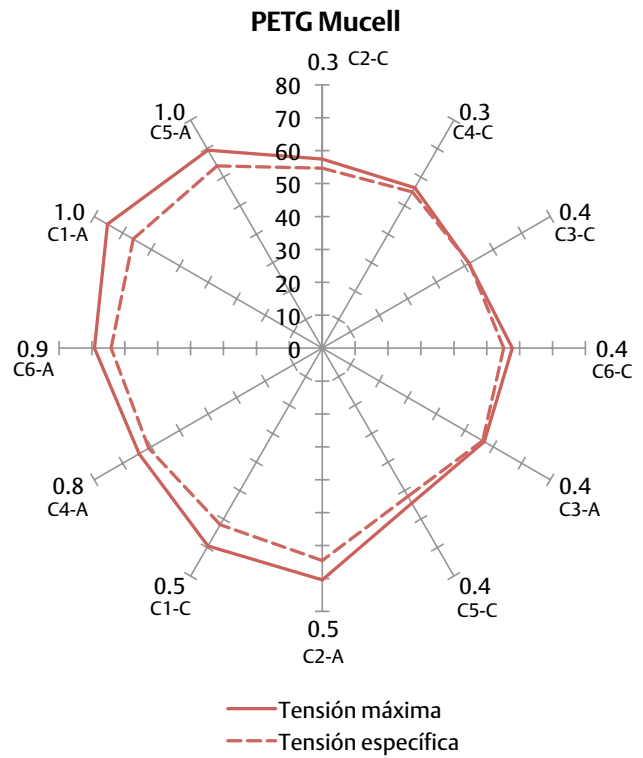
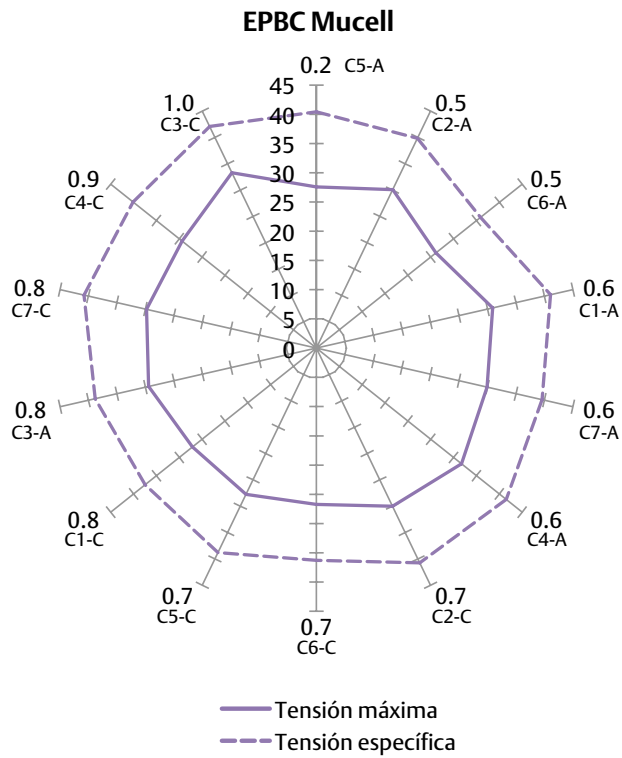
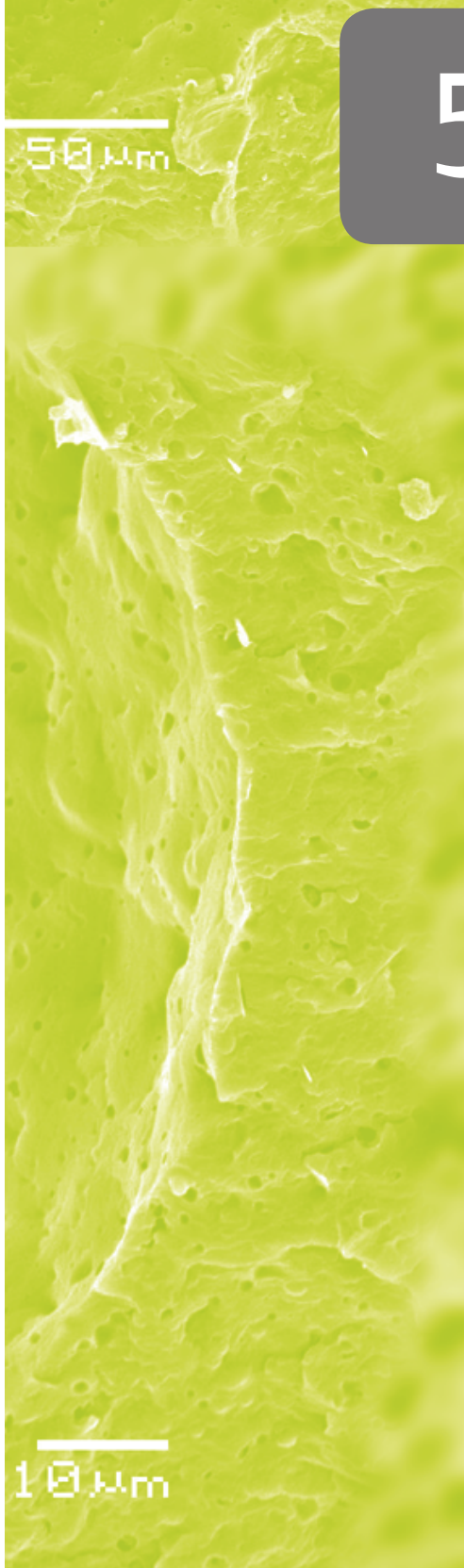


Figura 4.87. Gráfica comparativa de las tendencias de las respuestas de las tensiones máxima y específica de cada material de acuerdo al método de espumación utilizado en función del espesor de piel.



5

Conclusiones

A continuación se enumeran las principales conclusiones de esta investigación.

1. Se ha llevado a cabo la caracterización de las estructuras celulares obtenidas por los métodos de espumación física y química, donde por medio del control de los parámetros se han obtenido reducciones de peso de hasta el 15% y densidades celulares de hasta 1.9×10^7 celdas por cm^3 .
2. Las estructuras celulares más homogéneas se obtuvieron en materiales amorfos (PETG y SAN) tanto en espumación física como en química. Se ha comprobado que las estructuras más finas se logran por medio de la espumación física, no obstante presentar mayor anisotropía celular a lo largo de la pieza que aquellas obtenidas a través de la espumación química.
3. En lo que respecta al moldeo por inyección de espumas obtenidas por el método de espumación física se comprueba que la velocidad de inyección es un parámetro relevante que ayuda a la nucleación de celdas pero su efecto en las propiedades mecánicas no es significativo. Por su parte, por medio de la espumación química es posible producir espumas con tamaño de celda en el rango de los 50-100 μm de diámetro y densidades de hasta 3.5×10^6 celdas por cm^3 .
4. Se lograron producir estructuras celulares con morfologías finas en EPBC a través del método de espumación física con nitrógeno, en donde el volumen de dosificación es el parámetro de mayor influencia dado que con ello se controla el porcentaje de gas disuelto. No obstante se observó un fenómeno de nucleación secundaria de celdas asociada a la fase cristalina del copolímero, produciendo morfologías alargadas perpendicularmente al flujo fuente en secciones cercanas al punto de inyección.
5. En espumas estructurales obtenidas por espumación física se comprobó que la utilización de nitrógeno no afecta significativamente las temperaturas de transición vítre del EPBC y del PETG así como la temperatura de fusión del EPBC y su cristalinidad.
6. En espumación química se comprueba que a mayor cantidad de sitios de nucleación, se obtienen estructuras con pieles más delgadas.
7. Se ha comprobado que es posible obtener morfologías homogéneas en EPBC a través de la optimización de los parámetros de moldeo por inyección en espumación química.

8. En espumación química se ha observado que manteniendo la velocidad de inyección y el porcentaje de agente espumante con molde caliente se favorece una mayor nucleación de celdas. Asimismo se ha observado que a bajas velocidades se favorece la coalescencia de celdas, lo que afecta las propiedades mecánicas del material.
9. Se ha comprobado que es posible la predicción acertada del comportamiento del módulo a flexión en espumas estructurales de EPBC y PETG. Entre los diversos enfoques teóricos analizados para la predicción del módulo elástico, los más acertados fueron aquellos en las que suponen densidades celulares homogéneas en el núcleo y espesores de piel constantes: modelo de la viga I de Hobbs y la Ley de la 2ª Potencia propuesta por Zhang.
10. Se ha encontrado que las respuestas del módulo a flexión de las espumas estructurales inyectadas varía de acuerdo a la posición respecto al punto de inyección.
11. En espumas estructurales de EPBC, mientras más homogénea es la distribución de celdas, es mayor el módulo de la espuma.
12. En espumas estructurales de EPBC obtenidas por el método de espumación química se ha encontrado que es posible lograr estructuras celulares finas con espesores de piel de menor grosor capaces de absorber la energía de impacto de forma similar a estructuras con pieles más gruesas y pocas celdas de tamaño superior a los 100 μm .

Propuestas para futuros trabajos

1. Estudiar la viabilidad de emplear agente nucleante en EPBC por espumación física con nitrógeno para la producción de espumas con menor anisotropía a través de este método.
2. Aplicación de variaciones en el porcentaje de agente nucleante para evaluar su efecto en la tasa de nucleación y en la nucleación secundaria en espumación física con nitrógeno.
3. Estudiar el efecto de la cristalinidad y fracción de etileno del EPBC al utilizarse agente nucleante en espumación física con nitrógeno.
4. Establecer una comparativa con otros copolímeros semicristalinos.
5. Establecer una comparativa de espumación de PETG con CO_2 .



r

Referencias

Referencias

- ALTUGLAS INTERNATIONAL, Datasheet, 2006.
- ANTUNES DE SOUSA PAIS, Marcelo, *Preparación y caracterización de espumas multifuncionales a base de nanocompuestos de poliolefinas*, Tesis doctoral, 2010, Universidad Politécnica de Cataluña.
- AREFMANESH, Ali; ADVANI, Suresh G. and MICHAELIDES, Efstathios E. An Accurate Numerical Solution for Mass Diffusion-Induced Bubble Growth in Viscous Liquids Containing Limited Dissolved Gas, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 7, 1992, vol. 35, no. 7, pp. 1711-1722. ISSN 0017-9310.
- ASHBY, Mike & Kara Johnson, *Materials and Design: The Art and Science of Material Selection in Product Design*, 2 Ed., Oxford, Butterworth-Heinemann, 2010, 331 pp., ISBN:9781856174978.
- BADIA, J. D., et al. The Role of Crystalline, Mobile Amorphous and Rigid Amorphous Fractions in the Performance of Recycled Poly (Ethylene Terephthalate) (PET). *Polymer Degradation and Stability*, 1, 2012, vol. 97, no. 1, pp. 98-107. ISSN 0141-3910.
- BARZEGARI, M. R., & RODRIGUE, D., Flexural behavior of asymmetric structural foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol. 113, no. 5, pp. 3103-3112, ISSN 1097-4628.
- BARZEGARI, M. R., et al., Flexural modulus prediction of symmetric structural polymer foams with complex density profiles, *Journal of Porous Materials*, 2011, vol. 18, no. 6, pp. 715-721. ISSN 1380-2224.
- BERRY, Mark. *Applied Plastics Engineering Handbook*. Myer Kutz ed., Oxford: William Andrew Publishing, 2011. 14 - Microcellular Injection Molding, pp. 215-226. ISBN 9781437735147.
- BLEDZKI, A.K., and Faruk, O. Extrusion and Injection Molded Microcellular Wood Fiber Reinforced Polypropylene Composites. *Cellular Polymers*, 2004. 23, 211-227. ISSN (electronic): 1478-2421
- BLEDZKI, A.K., et al., Microfoaming of flax and wood fibre reinforced polypropylene composites, *European Journal of Wood and Wood Products*, 2005, 63, 30-37, ISSN ISSN: 1436-736X (electronic version)
- BLEDZKI, Andrzej K.; and FARUK, Omar. Microcellular Injection Molded Wood Fiber-PP Composites: Part I - Effect of Chemical Foaming Agent Content on Cell Morphology and Physico-Mechanical Properties. *Journal of Cellular Plastics*, January 01, 2006, vol. 42, no. 1, pp. 63-76.
- BLEDZKI, Andrzej K.; and FARUK, Omar. Microcellular Injection Molded Wood Fiber-PP Composites: Part II - Effect of Wood Fiber Length and Content on Cell Morphology and Physico-Mechanical Properties. *Journal of Cellular Plastics*, January 01, 2006, vol. 42, no. 1, pp. 77-88.
- BLEDZKI, A.K., et al., Influence of the injection molding parameters to the mechanical properties of microcellular foamed polycarbonate. *ANTEC 2009 Plastics: Annual Technical Conference Proceedings*, ISBN 978-0-9753707-7-3.

- BLEDZKI, Andrzej Kornelius, et al., Correlation between Morphology and Notched Impact Strength of Microcellular Foamed Polycarbonate. *Journal of Cellular Plastics*, September 01, 2010, vol. 46, no. 5, pp. 415-440.
- BOSCH, P., et al., Polímeros Hiperramificados: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones, *Revista de plásticos modernos: Ciencia y tecnología de polímeros*, 2006, No.595, pp. 85-94. ISSN 0034-8708
- BRAVO, V.L., and A. N. Hrymak, Nozzle injection of physical blowing agents in the injection molding of microcellular foams, *International Polymer Processing*, 2005, Vol. 20, no. 2, pp. 149-156.
- BRYDSON, J. A. *Plastics Materials*, 7 Ed., Oxford, Butterworth Heinemann, 2000, 920 pp. ISBN 0 7506 4132 0.
- CHEN, Shia Chung, et al., Effects of Process Conditions on the Mechanical Properties of Microcellular Injection Molded Polycarbonate Parts. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2008, vol. 27, no. 2, pp. 153-165. ISSN 07316844.
- CHEN, X., & RODRIGUE, D., Flexural modulus of symmetric and asymmetric Structural Foams, *Journal of Cellular Plastics*, 2009, vol. 45, no. 5, pp. 405-418, ISSN: 1530-7999.
- COLTON, J.S., & N. Suh, The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: Theoretical considerations, *Polymer Engineering and Science*, 1987, vol. 27, no. 7, pp. 485-492, ISSN 1548-2634.
- EAVES, David, *Handbook of Polymer Foams*, Shawbury, Rapra Technology Limited, 2004, 290 pp., ISBN: 1-85957-388-6
- EULER, Leonhard, Thoughts on the elements of bodies, *Memoirs of the Prussian Academy of Sciences*, Berlin, 1746.
- FINNISS, Adam, *A parametric study of microcellular ABS foam production in the injection molding process*, Tesis, West Virginia University, 2008, 101 pp.
- GABBRIELLI, Ruggero, A new counter-example to Kelvin's conjecture on minimal surfaces, *Philosophical Magazine Letters*, 2009, vol. 89, no. 8, pp. 483-491, ISSN 0950-0839.
- GÁMEZ PÉREZ, José, *Relación estructura-propiedades en placas y láminas de polipropileno y copolímeros en bloque etileno-propileno obtenidas por diferente procesos de transformación*, Tesis doctoral, 2006, Universidad Politécnica de Cataluña.
- GIBSON, Lorna & Michael Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2 ed., Cambridge, Cambridge University Press, 1999, 532 pp., ISBN-10: 0521499119.
- GNAUCK, Bernhard & Peter Fründt, *Iniciación a la química de los plásticos*, 3 ed., Munich, Hanser, 1991, 276 pp., ISBN 87454054.
- GORDILLO-AUBERT, Antonio, *Influencia de la inyección sobre el comportamiento mecánico de compuestos de polipropileno*, Tesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 2000, 274 pp.

- GUAN, R., XIAN, B., XIAO, Z., LI, Y., LU, D., SONG, G., The processing-structure relationship in thin microcellular PET sheet prepared by compression molding, *European Polymer Journal*, 2006, vol. 42, 5, pp.1022-1032, ISSN: 0014-3057.
- HALPIN, J. C. & S.W. Tsai, *US Force Materials Laboratory Report*, 1969, AMFL-TR-423.
- HOBBS, S. Y., Predicting the flexural rigidity of thermoplastic structural foams, *Journal of Cellular Plastics*, 1976, vol. 12, no. 5, pp. 258-263, ISSN: 1530-7999.
- HOOKE, Robert, *Micrographia*, The Royal Society, London, 1664, p. 112.
- HORNSBY, P. R. Thermoplastics Structural Foams: Part 2 Properties and Applications. *Materials & Design*, 6, 1982, vol. 3, no. 3, pp. 443-455. ISSN 0261-3069.
- HUANG, H., Wang, J., Equipment development and experimental investigation on the cellular structure of microcellular injection molded parts, *Polymer Testing*, 2008, vol. 27, no. 4, pp. 513-519, ISSN: 0142-9418.
- HWANG, Yun Dong, y CHA, Sung Woon, The relationship between gas absorption and the glass transition temperature in a batch microcellular foaming process, *Polymer Testing*, 2002, vol. 21, no. 3, pp. 269-275, ISSN: 0142-9418.
- HWANG, Shyh-Shin; CHEN, Shia-Chungand CHUNG, Ming-Hsiu. Study on the Mechanical Properties of Microcellular Injection Molded Parts. Boston, MA, United states: *ANTEC 2005*, Society of Plastics Engineers. ISBN 978-1-59124-972-6
- HWANG, Shyh-Shin, et al., Effect of clay and compatibilizer on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded low density polyethylene nanocomposites. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2009, vol. 36, no. 8, pp. 799-805. ISSN 0735-1933.
- HWANG, Shyh-Shin, et al., Effect of organoclay on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded PBT-clay nanocomposites. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2010, vol. 37, no. 8, pp. 1036-1043. ISSN 0735-1933.
- JAVADI, Alireza, et al., Processing and Characterization of Solid and Microcellular PHBV/PBAT Blend and its RWF/nanoclay Composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 8, 2010, vol. 41, no. 8, pp. 982-990. ISSN 1359-835X.
- JAVADI, Alireza, et al., Processing and Characterization of Solid and Microcellular PHBV/coir Fiber Composites. *Materials Science and Engineering: C*, 6/15, 2010, vol. 30, no. 5, pp. 749-757. ISSN 0928-4931.
- JUNG, Peter U.: LEE, John W. S.; MOON, Yongrak; PARK, Chul B., The effects of processing parameters of injection foam molding on glass-fiber reinforced polypropylene, *ANTEC 2009*, Boston, MA, United states: ANTEC, Society of Plastics Engineers, pp. 708-712. ISBN 978-1-59124-972-6.

- KAWASHIMA, H, and M. Shimbo, Effect of key process variables on microstructure of injection molded microcellular polystyrene foams, *Cellular Polymers*, Vol. 22, no. 3, 2003, pp. 175-190.
- KLEMPNER, Daniel y Vahid Sendijarevic, *Polymeric Foams and Foam Technology*, 2. ed, Hanser Gardner Publications, 2004, 584 pp. ISBN 1-56990-336-0
- KRAMSCHUSTER, A., et al. Study of Shrinkage and Warpage in Microcellular Co-Injection Molding. *International Polymer Processing*, 2006, vol. 21, no. 4, pp. 393-401. ISSN 0930-777X ER
- KRAMSCHUSTER, A., et al., Injection Molded Solid and Microcellular Polylactide Compounded with Recycled Paper Shopping Bag Fibers. *International Polymer Processing*, 2007, vol. 22, no. 5, pp. 436-445. ISSN 0930-777X.
- KRAMSCHUSTER, Adam, et al. Injection-Molded Solid and Microcellular Polylactide and Polylactide Nanocomposites. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, APR, 2007, vol. 1, no. 1, pp. 37-45. ISSN 1556-6560.
- KREISER, 2001, US 6,245,267, Washington DC, US Patent United States Patent and Trademark Office.
- KUBOKI, T., et al., Foaming behavior of cellulose fibre reinforced high density polyethylene composites, *ANTEC 2007 Plastics: Annual Technical Conference Proceedings*. Society of Plastics Engineers. ISBN 978-0-9753707-5-9.
- KUMAR, Vipin en EAVES, David, *Handbook of Polymer Foams*, Shawbury, Rapra Technology Limited, 2004, 290 pp., ISBN: 1-85957-388-6.
- KURT, Mustafa, et al. Experimental Investigation of Plastic Injection Molding: Assessment of the Effects of Cavity Pressure and Mold Temperature on the Quality of the Final Products. *Materials & Design*, 9, 2009, vol. 30, no. 8, pp. 3217-3224. ISSN 0261-3069.
- LANDROCK, Arthur (Ed.), *Handbook of Plastic Foams: Types, Properties, Manufacture and Applications*, William Andrew Publishers, 1995, 509 pp., ISBN 978-0-8155-1357-5.
- LEE, J.W., Wang, J., Yoon, J.D., Park, C. B., Strategies to achieve a uniform cell structure with a high void fraction in advanced foam molding, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008, vol. 47, pp. 9457-9464, ISSN 0888-5885.
- LEICHER, S., et al, Key processing parameters for microcellular molded polystyrene material, *Cellular Polymers*, 2006, vol. 25, no. 2, pp. 99-108
- LIN, C.K. et al., Study on mechanical properties of ABS parts in microcellular injection molding process, *ANTEC 2005*, Boston, MA, United states: ANTEC, Society of Plastics Engineers, pp. 708-712. ISBN 978-1-59124-972-6.
- MARTÍNEZ, K., et al., Microcellular injection molding of polypropylene with nucleating and clarifying agents, Society of Plastics Engineers, *ANTEC 2008*, pp. 2163-2167. ISBN 978-1-60119-714-6.
- MARTINI-VVEDENSKY, J., et al, *Microcellular closed cell foams and their method of manufacture*, USP-TO, Pat. 4473665, 1984.

- MASPOCH, M. Ll., et al., Influence of processing on Ethylene-Propylene Block Copolymers: Structure and Mechanical Behavior, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, vol. 93, pp. 2866-2878, ISSN: 1097-4628.
- MATUANA, Laurent M.; PARK, Chul B. and BALATINECZ, John J. Processing and Cell Morphology Relationships for Microcellular Foamed PVC/wood-Fiber Composites. *Polymer Engineering & Science*, 1997, vol. 37, no. 7, pp. 1137-1147. ISSN 1548-2634.
- MATUANA, Laurent M.; PARK, Chul B. and BALATINECZ, John J., Cell Morphology and Property Relationships of Microcellular Foamed pvc/wood-Fiber Composites. *Polymer Engineering & Science*, 1998, vol. 38, no. 11, pp. 1862-1872. ISSN 1548-2634.
- MATUANA, Laurent M.; and MENGELOGLU, Fatih. Microcellular Foaming of Impact-Modified Rigid PVC/wood-Flour Composites. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2001, vol. 7, no. 2, pp. 67-75. ISSN 1548-0585.
- MICHAELI, Walter, *Plastics Processing, An Introduction*, New York: Hanser, 1995, 211 pp. ISBN 1569901449.
- MILLS, Nigel, *Polymer Foams Handbook, Engineering and Biomechanics Applications and Design Guide*, Oxford, Butterworth-Heinemann, 2007, 562 pp., ISBN: 9780750680691.
- MONASSE, B., Haudin, J.M., Growth transition and morphology change in polypropylene, *Colloid and Polymer Science*, 1985, vol. 263, no. 10, pp. 822-831.
- MOORE, D.R., COUZENS, K.H. & IREMONGER, M.J., The Deformational Behavior of Foamed Thermoplastics, *Journal of Cellular Plastics*, 1974, vol. 10, pp. 135-139, ISSN: 1530-7999.
- MÜLLER, N y G., Ehrenstein, Constancy of properties resulting from foam injection-molding techniques, Society of Plastics Engineers, *ANTEC 2005*, V. 1 Processing, pp. 593-597, ISBN 978-1-59124-972-6
- NALAWADE, S. P., et al., Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications, *Progress in Polymer Science*, 2006, Vol. 31, no. 1, 19-43, ISSN 0079 6700
- NAM, Pham H., et al., Foam Processing and Cellular Structure of polypropylene/clay Nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 42, 2002, vol. 9, 1907-1918 pp., ISSN - 1548-2634.
- Nation Wide Plastics, Datasheet, s/f.
- NUDEC PETG, Datasheet, s/f.
- OKAMOTO, Kelvin T., *Microcellular Processing*, Hanser Gardner Publications, 2003, 186 p., ISBN 1-56990-344-1.
- PHELAN, R., et al., *The conductivity of a foam*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1996, Vol. 8, no. 34, pp. 475-482, ISSN 0953-8984.
- PILLA, Srikanth, et al., Microcellular and Solid Polylactide-Flax Fiber Composites. *Composite Interfaces*, 2009, vol. 16, no. 7/9, pp. 869-890. ISSN 0927-6440.

- PILLA, Srikanth, et al., Microcellular processing of polylactide-hyperbranched polyester-nanoclay composites. *Journal of Materials Science*, 2010, vol. 45, no. 10, pp. 2732-2746. ISSN 022-2461.
- PRAMUK, P., Treatment of structural foam testing results, *Polymer Engineering and Science*, 1976, vol. 16, no. 8, pp. 550-563, ISSN: 1548-2634.
- RACHTANAPUN, P., Selke, S. E. M. and MATUANA, L. M. Characterization Of Microcellular Foamed Polyolefin Blend Composites With Wood Fiber, *International Journal of Polymeric Materials*, 2004, 53: 11, 971 – 983, ISSN: 0091-4037.
- REIGNIER, J., et al., Batch foaming of poly (ϵ -caprolactone) using carbon dioxide: Impact of crystallization on cell nucleation as probed by ultrasonic measurements, 2006, *Polymer*, vol. 47, no. 14, pp. 5012-5024, ISSN: 0032-3861.
- REPSOL, ISPLEN 171 H1M, Data sheet, s/f.
- RIZVI, S. J. A.; and BHATNAGAR, N. Optimization of Microcellular Injection Molding Parameters. *International Polymer Processing*, 2009, vol. 24, no. 5, pp. 399-405. ISSN 0930-777X.
- RODRIGUE, D., Using density profiles to predict the flexural modulus of structural polymer foams, *Journal of Cellular Plastics*, 2008, vol. 44, no. 5, pp. 381-389, ISSN: 1530-7999.
- RODRÍGUEZ PÉREZ, Miguel Ángel, *Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de Poliolefinas*, Tesis doctoral, Universidad de Valladolid, 1998, 380 pp.
- ROSNER, Daniel E.; & EPSTEIN, Michael. Effects of Interface Kinetics, Capillarity and Solute Diffusion on Bubble Growth Rates in Highly Supersaturated Liquids. *Chemical Engineering Science*, 1, 1972, vol. 27, no. 1, pp. 69-88. ISSN 0009-2509.
- SATO, Y., et al., Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrogen in polypropylene, high density polyethylene, and polystyrene under high pressures and temperatures, *Fluid Phase Equilibria*, 1999, vol. 162, no. pp. 261-276, ISSN 0378-3812.
- SEGOVIA U., Norma Angélica, *Comportamiento a fractura de distintos grados de copolímero de propileno-etileno*, Tesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 2010, 203 pp.
- SHIA CHUNG CHEN, et al. Effects of Process Conditions on the Mechanical Properties of Microcellular Injection Molded Polycarbonate Parts. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, January 01, 2008, vol. 27, no. 2, pp. 153-165. ISSN: 0731-6844.
- SK Chemicals, Skygreen, datasheet, 2008.
- SORRENTINO, L.; DI MAIO, E. and IANNACE, S. Poly(Ethylene Terephthalate) Foams: Correlation between the Polymer Properties and the Foaming Process, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, vol. 116, no. 1, pp. 27-35. ISSN 1097-4628.
- SPÖRRER, Andreas N. J.; and ALTSTÄDT, Volker. Controlling Morphology of Injection Molded Structural Foams by Mold Design and Processing Parameters. *Journal of Cellular Plastics*, 2007, vol. 43, no. 4-5, pp. 313-330. ISSN: 1530-7999.

- SRITHEP, Y. and L.S. Turng, Solid and microcellular recycled Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) blends with chain extenders (CE) and nanoclay, *ANTEC 2011 Plastics: Annual Technical Conference Proceedings*. Society of Plastics Engineers. ISBN 978-0-9753707-9-7.
- SUH, N. P., en James F. Stevenson, *Innovation in polymer processing*, Hanser Gardner, 1996, pp. 93-149. ISBN: 978-1569901977.
- SUN, H., SUR, G. S., MARK J.E., Microcellular foams from polyethersulfone and polyphenylsulfone: Preparation and mechanical properties, *European Polymer Journal*, 2002, vol. 38, no.12, pp. 2373-2381, ISSN: 0014-3057.
- TAN, S.C., 2001, US 6,232,354, Washington DC, U.S. Patent and Trademark Office.
- THOMSON, W. (Lord Kelvin), *Philosophical Magazine*, 1887.
- TOVAR-CISNEROS, Carlos, et al., Effect of Mold Temperature on Morphology and Mechanical Properties of Injection Molded HDPE Structural Foams. *Journal of Cellular Plastics*, 2008, vol. 44, no. 3, pp. 223-237. ISSN: 1530-7999.
- VAN KREVELEN, D.W., & NIJENHIUS, K. T., *Properties of Polymers*, Amsterdam, Elsevier, 2009, 4 ed., 1004 pp. ISBN 978-0-08-054819-7.
- VIANA, J.C., Cunha, A.M., Billon, N., The thermomechanical environment and the microstructure of an injection moulded polypropylene copolymer, *Polymer*, 2002, vol. 43, no.15, pp. 4185-4196, ISSN: 0032-3861.
- WASSERSTRASS, J. & THRONE, J. L., Flexure and Cantilever Bending of Structural Foam Beams, *Journal of Cellular Plastics*, 1976, vol. 12, no.2, pp: 98-103, ISSN: 1530-7999.
- WEAIRE, D & R. Phelan, A counter-example to Kelvin's conjecture on minimal surfaces, *Philosophical Magazine Letters*, vol. 69, no. 2, pp. 107-110, 1994, ISSN 0950-0839
- XIN, Zhen Xiang, et al., Study of Microcellular Injection-Molded polypropylene/waste Ground Rubber Tire Powder Blend. *Materials & Design*, 1, 2010, vol. 31, no. 1, pp. 589-593. ISSN 0261-3069.
- XU, Zhi-Mei, et al., Foaming of Polypropylene with Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 6, 2007, vol. 41, no. 2, pp. 299-310. ISSN 0896-8446.
- XU, Jingyi, *Microcellular injection molding*, New Jersey, Wiley, 2010, 618 pp., ISBN 978-0-470-46612-4
- YATES, C. R.; and HAYES, W. Synthesis and Applications of Hyperbranched Polymers. *European Polymer Journal*, 7, 2004, vol. 40, no. 7, pp. 1257-1281. ISSN 0014-3057.
- YOON, J. D. and CHA, S.W., Change of glass transition temperature of polymers containing gas, *Polymer Testing*. 2001, vol. 20, no. 3, pp. 287-293, ISSN: 0142-9418.
- YU, et al., Evaluating the foamability of polypropylene with nitrogen as the blowing agent, *Polymer Testing*, 2011, 30, 887-892, ISSN: 0142-9418.

- YUAN, M. and L. Turng, Microstructure and mechanical properties of microcellular injection molded polyamide-6 nanocomposites, *Polymer*, 2005, vol. 46, pp. 7273-7292, ISSN 0032-3861.
- ZHANG, Y, et al., High density polyethylene foams: IV Flexural and tensile moduli of structural foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, vol. 90, no.8, pp. 2139-2149 ISSN: 1097-4628.
- ZHENG, et al., Simulation Of Microcellular Foaming In Injection Molding, *ANTEC 2002 Annual Technical Conference Proceedings*. Society of Plastics Engineers, s/pp.
- ZHU, Z., et al., Numerical analysis of cell growth during filling and post-filling stages in injection foam molding, *ANTEC 2008 Annual Technical Conference Proceedings*. Society of Plastics Engineers, pp. 2178-2182.

Normas

- Norma española UNE-EN ISO 178
- Norma española UNE-EN ISO 179
- Norma española UNE-EN ISO 527




a

Anexos

Publicaciones derivadas de esta tesis

1. Influence of the injection-molding parameters on the cellular structure and thermo-mechanical properties of ethylene-propylene block copolymer foams, en *Advances in Polymer Technology*, publicado: 04/09/2012



Influence of the Injection-Molding Parameters on the Cellular Structure and Thermo-Mechanical Properties of Ethylene-Propylene Block Copolymer Foams

J. F. GÓMEZ-GÓMEZ

Departamento de Proyectos de Diseño, Universidad de Guadalajara, Extremo Norte de la Calzada Independencia 5075, Huentitán el Bajo, Guadalajara, Jalisco 44250 México

D. ARENCÓN, M. A. SÁNCHEZ-SOTO, A. B. MARTÍNEZ

Centre Català del Plàstic. Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Universitat Politècnica de Catalunya - BarcelonaTECH, 08222 Terrassa, Barcelona, Spain

Received: May 11, 2012

Accepted: July 23, 2012

ABSTRACT: Microcellular injection-molding technology is capable of producing lightweight polymeric products. The foam morphology is determined by the injection-molding parameters, and it has been observed that depending on the parameter variations, the cell structure may exhibit substantial morphological differences through the entire section along the melt flow direction of the injected

Correspondence to: D. Arencón; e-mail: david.arencon@upc.edu.

Contract grant sponsor: Ministerio de Educación y Ciencia through the MAT2009-14294 project.

Contract grant sponsor: Universidad de Guadalajara through the PROMEP program.

Advances in Polymer Technology, Vol. 32, No. S1, E692–E704 (2013)
© 2012 Wiley Periodicals, Inc.

INJECTED PROPERTIES OF ETHYLENE-PROPYLENE BLOCK COPOLYMER FOAMS

part. The effects of varying injection-molding parameters on foam morphology and thermal-mechanical properties of a multiphase ethylene-propylene block copolymer (EPBC) were tested on 5-mm plaque specimens using a constant temperature profile. It has been found that injection speed does not have a significant effect on the thermal-mechanical properties of the foam, whereas shot volume and mold temperature do have a significant influence. Low shot volume produces uniform density cellular structures and larger cores, whereas lower mold temperatures help maintain small cell sizes. Furthermore, the effect of the copolymer's crystalline phase on foam morphology has been observed. This study identifies the achievable foam morphologies and the thermal-mechanical performance of cellular molded EPBC parts. © 2012 Wiley Periodicals, Inc. *Adv Polym Techn* 32: E692–E704, 2013; View this article online at wileyonlinelibrary.com. DOI 10.1002/adv.21311

KEY WORDS: Block copolymers, Cell morphology, Foams, Injection molding, Thermal-mechanical properties

Introduction

Microcellular injection molding has gained a growing interest among product designers and industrial developers but has not been broadly adopted. The basic principle of this method is to inject a gas-laden polymer (generally carbon dioxide or nitrogen in supercritical state) and allow it to expand to fill the mold cavity. The expanding force of the gas leads to eliminating or reducing the holding pressure step in an ordinary injection-molding process. Although the foaming technology represents a great potential, it has also drawn several drawbacks. One of the main problems with the microcellular injection-molding process is the difficulty in controlling the cellular structure and, as a consequence, the resulting properties of the part, especially in semicrystalline polymers.¹

Microcellular injection molding has been studied in many semicrystalline polymers such as polyethylene, polypropylene (PP), polyamide, poly(ethylene terephthalate) (PET), or poly(lactide acid) (PLA); however, the microcellular foaming behavior of ethylene-propylene block copolymers (EPBC) using nitrogen (N₂) as the foaming agent has not been investigated.

PP is a major commodity thermoplastic with high mechanical properties and relative low cost. It has proven to be a versatile material that can be modified to meet specific requirements. PP foams have been considered as substitutes for other cellular materials, but PP is difficult to be foamed due to its weak

melt strength and melt elasticity at elevated temperatures. This exhibits a narrow processing window and a poor ability to hold the expanding cells.^{1,2} To improve its foamability, efforts have been made to modify its molecular architecture, either by branching it or by grafting or blending it with other polymers.

The foaming of PP has been studied from different perspectives. Xu¹ laid out a concise overview on cellular structure and injection-molding parameters, establishing that amorphous unfilled materials have a wide processing window for microcellular injection molding and are able to produce more uniform cell structures compared to semicrystalline polymers. Xu concluded that injection volume rate, gas percentage and dosage, mold temperature, and weight reduction are the key parameters to control foam morphology. In the present study, injection-molding parameters such as injection speed, mold temperature, and shot volume are being analyzed to understand the foaming behavior of EPBC. Nitrogen was chosen as the foaming agent because it is known to produce finer celled structures than CO₂.

Most of the previous experimental^{3–7} and theoretical⁸ studies on PP foaming had been performed with CO₂ and basically using a batch process. From all of these studies, several conclusions may be useful to the present study. First, low foaming temperature and high saturation pressure favored the production of uniform foams rather than high temperatures and low saturation pressure.² Second, the crystalline phase has a strong influence on the foaming behavior of the polymer and the solubility of CO₂ is strongly dependent on the PP

INJECTED ETHYLENE-PROPYLENE BLOCK COPOLYMER FOAMS

crystallinity.^{3,4} Third, when it comes to blending of PP with PE, the crystallinity of PP may slightly decrease as the ethylene component increases.^{5,6} Finally, it is possible to achieve wider processing windows using alternative PP molecular architectures.⁷

Recently, Yu et al.⁹ evaluated the foamability of PP with nitrogen as the blowing agent in a batch process, studying four kinds of PP with different molecular architectures using a self-designed compression-molding apparatus. The aim of this study was to understand the foaming temperature window and its correlation with foam density. The results show that branched PP, with higher melt strength and a broad processing window (a 34°C temperature window), is suitable for foaming with this blowing agent, whereas linear PP and block copolymers have narrower processing windows of just 2°C.

On the other hand, Lee and colleagues¹⁰ focused on the anisotropic nature of injection-molded foams and investigated the effect of the gas content and injection flow rate on the foam morphology of high density polyethylene (HDPE)/talc structural foams. Although their findings suggest that controlling melt and mold temperatures as well as the injection flow rate will lead to uniform void fractions and foam morphologies, their data on achieving microcellular structures were not reported.

While research on microcellular foaming of PP with different molecular architectures has been carried out, microcellular injection molding has not been reported. EPBC presents the advantage of higher melt strength compared to PP homopolymers. On account of the anisotropic nature of microcellular injection-molded parts observed in previous research^{1,10} considering the processing window of EPBC, it is of great importance to understand the multiphase material foaming behavior to achieve uniform cellular structures and improve their mechanical performance. This study aims to provide knowledge on microcellular injection-molding parameters with N₂ as the blowing agent to control the cellular structures of EPBC copolymer foams and their properties.

Experimental

MATERIALS

The material under study was a commercial-grade EPBC (Isplen PB 171 H1M) supplied by Repsol

(Madrid, Spain) with a density of 0.93 g/cm³ (ISO 1183) and a melt flow index of 9.5 dg/min (ISO 1133: 230°C; 2.16 kg).

INJECTION MOLDING

A Victory 110 injection-molding machine (Engel GmbH, Schwertberg, Austria) with a clamping force of 1100 kN, equipped with a 40-mm screw, a MuCell[®] supercritical fluid (SCF) series II 25-mm injection valve, a SCF SII delivery system (Trexel Inc., Woburn, MA), and a mold temperature controlling device, was used for the production of the foamed parts. Nitrogen was the physical-foaming agent employed. The mold employed contained a 100 mm × 100 mm × 5 mm cavity and had a fan gate located at one end (Fig. 1). A constant injection temperature profile was employed, 195-205-215-225-230°C from hopper to nozzle. The N₂ flow rate was kept constant at 0.25 kg/h, with dosage apertures of 2 s. The cooling cycle was kept constant at 60 s. Melt plasticizing pressure was monitored at 20 MPa.

Three injection-molding parameters were selected as variables for the study: shot volume (*Vol*), injection speed (*Inj_s*), and mold temperature (*T_{mold}*). Table I summarizes the details of the experiments carried out in this study. As a result of a constant flow rate and N₂ dosage aperture, in combination with the selected varying shot volumes of 47, 50, and 54 cm³, the gas content for each condition accounted for 0.38%, 0.36%, and 0.34%, respectively.

SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND IMAGE ANALYSIS

Scanning electron microscopy (SEM) analysis was carried out to characterize the specimens' cell morphology using a JEOL JSM-560 SEM. To avoid altering the original morphology generated during the injection-molding process, the samples were fractured with liquid nitrogen. Three sections were analyzed as displayed in Fig. 1a. The surfaces of these sections were sputtered with a fine layer of gold, to make them conductive.

Quantitative measurements such as cell size and cell density were performed using image analysis software (*Image J*). For each sample, a minimum of three micrographs was analyzed to obtain the cell diameter. The cell density (*N₀*), which characterizes the number of cells per cm³ of foam, was determined using the following equation¹¹:

$$N_0 = \left(\frac{n}{A}\right)^{3/2} \left(\frac{\rho_s}{\rho_f}\right) \quad (1)$$

INJECTED PROPERTIES OF ETHYLENE-PROPYLENE BLOCK COPOLYMER FOAMS

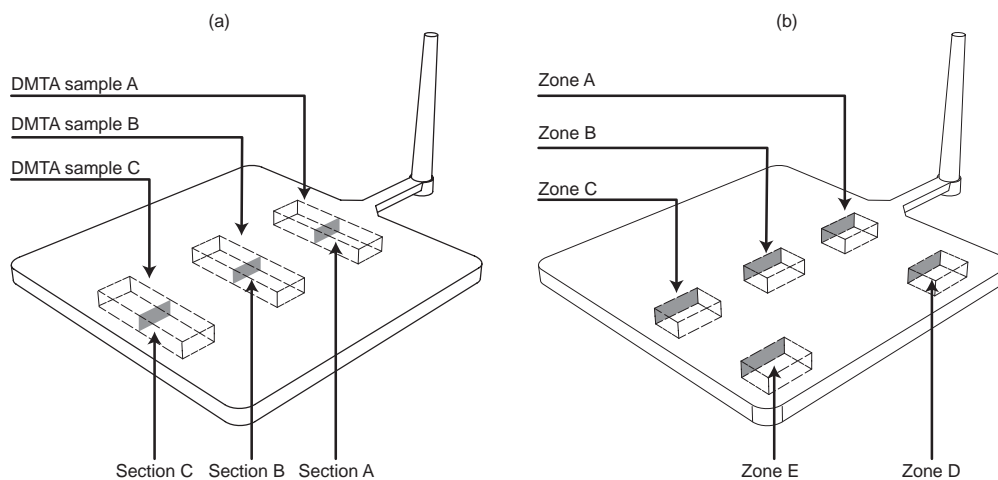


FIGURE 1. (a) SEM sections (gray areas) and DMTA sample cutout scheme of the squared plaque; (b) DSC sample extraction (gray areas). Cutout zones indicate apparent density sampling.

TABLE I
Selected Injection Molding Parameters

| Processing Variables | Low | Medium | High |
|--|-----|--------|------|
| Mold temperature ($^{\circ}\text{C}$) | 10 | 40 | 60 |
| Injection speed (cm^3/s) | 70 | 90 | 110 |
| Shot volume (cm^3) | 47 | 50 | 54 |

where n is the number of cells in the micrograph, and A is the area of the micrograph (in cm^2), ρ_s and ρ_f are the densities of the solid material and the foamed section, respectively. Void fraction, V_f , was calculated as well using the following expression:

$$V_f = 1 - \frac{\rho_f}{\rho_s} \quad (2)$$

APPARENT DENSITY

To determine the apparent density (ρ_f) of the foamed plaque at different zones, five samples of $15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ were cut out (see Fig. 2) using a precision circular saw. Each sample was measured and weighed. The apparent density was obtained by dividing the weight by the volume of each cutout section. The samples corresponding to the melt flow direction (samples A to C) allowed us to correlate mechanical properties with foam morphology.

DYNAMIC-MECHANICAL THERMAL ANALYSIS

The specimens for dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) testing (Fig. 1a) were cut out from

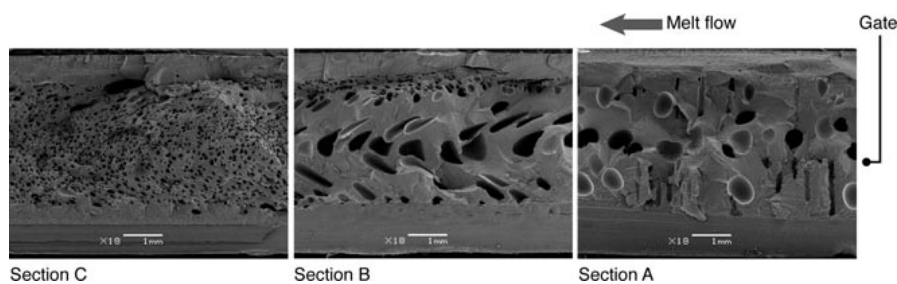


FIGURE 2. SEM images of EPBC foam sample. Processing conditions: $T_{mold} = 10^{\circ}\text{C}$, $Inj_s = 90 \text{ cm}^3/\text{s}$, and $Vol = 50 \text{ cm}^3$.

INJECTED ETHYLENE-PROPYLENE BLOCK COPOLYMER FOAMS

the injected plaques using a precision circular saw, and the testing was carried out using a TA Instruments Q800 DMA testing machine (New Castle, DE). The configuration was single cantilever for 11 mm × 17.5 mm × 5 mm specimens. Strain was set at 0.02% with a frequency of 1 Hz and a temperature ramp of 2°C/min. The scanning temperature test ramp ranged from -35 to 150°C. For comparison purposes, solid EPBC specimens were also tested along with all the foamed EPBC specimens. From the experimental data, the storage modulus (E'), loss modulus (E''), and $\tan \delta$ were obtained.

DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

DSC measurements were performed using a Perkin-Elmer Pyris 7 calorimeter (Waltham, MA). Calibration of the instrument was done using standard samples of indium and lead. The sample mass was typically 5 mg. Samples were extracted from several sections of the injected plaques (Fig. 1b). Heating scans were performed from 40–200°C at 10°C/min. All runs were carried out in a stream of dried nitrogen. Melting temperature peak (T_m) and crystallinity (X_m) were recorded.

Because there is no theoretical value for a fusion enthalpy (ΔH_f) of a 100% crystalline copolymer, several authors^{12,13} have proposed an approximation using a linear law of mixture using the following expression:

$$X_m = \frac{\Delta H_f}{(\Delta H_0^{PP} f^{PP} + \Delta H_0^{PE} f^{PE})} \quad (3)$$

where ΔH_f represents the fusion enthalpy, ΔH_0^{PP} and ΔH_0^{PE} represent the ideal fusion enthalpy of 100% crystalline PP and polyethylene, respectively, and f^{PP} and f^{PE} the corresponding fractions (%). The theoretical values taken from the literature for ΔH_0^{PP} and ΔH_0^{PE} were 207 and 296 J/g, respectively,¹⁴ whereas f^{PP} accounted for 88% and f^{PE} for 12%.

Results and Discussion

EFFECT OF PROCESSING PARAMETERS ON FOAM MORPHOLOGY

All of the samples displayed a skin-core structure (Fig. 2). As a general pattern, the skin showed

no cells, but the core displayed a cellular structure. Contrary to what has been observed in amorphous polymers, the skin thickness does not decrease substantially in the melt flow direction.¹⁵ This could be attributed to the short flowing distance inside the mold. Regarding cell morphology, the farthest section from the gate (section C) displays a uniform distribution of small-sized cells, compared to other sections.

It is quite noticeable that the intermediate section (section B) exhibits a dramatically increased cell size and serious cell shape distortion due to the fountain flow of the melt in the middle, but it also exhibits smaller and less elongated cells close to the skin. Depending on the injection-molding conditions, both the cells' shape and dimensions can be distorted. At higher injection speeds, the shear force can also deform the smaller cells close to the skin whereas the ones at the center can have smaller dimensions. This morphology could be attributed to the high temperatures developed inside the molded part at this section, permitting cell expansion in the warm and less viscous section, whereas the thermal gradient difference due to the mold's cooler wall temperature inhibits cell growth near the skin. The sections closer to the gate (section A) display a different, but constant pattern. This section displays two kinds of cell shapes: a much less distorted near-spherical type and a slender shaped void perpendicularly oriented to the melt flow. These two features constitute a general pattern among the studied processing conditions. While the spherical-shaped cell is very common and thus expected, the perpendicular void might be due to the crystalline phase. The forming crystals are known to be active nucleation sites in semicrystalline polymers.¹⁶ When the cell expansion takes place after the gate is closed and there is no shear force to distort or push (the polymer is static inside the mold for a residence time of 60 s), the "cell" grows or *flares* into the warmer and less viscous zone at the nucleation sites.

Calculated apparent density varied depending on the shot volume. Figure 3 schematically represents the average apparent densities of all the cutout sections, where darker hues indicate areas with a higher density degree. It can clearly be seen that density distribution is determined by the fountain flow in the mold cavity. Sections closer to the gate showed a lower apparent density estimated with shot volumes of 47 and 54 cm³. However, plaques injected with a shot volume of 50 cm³ displayed an inverse effect and the largest density difference, where the highest calculated apparent density was found in

INJECTED PROPERTIES OF ETHYLENE-PROPYLENE BLOCK COPOLYMER FOAMS

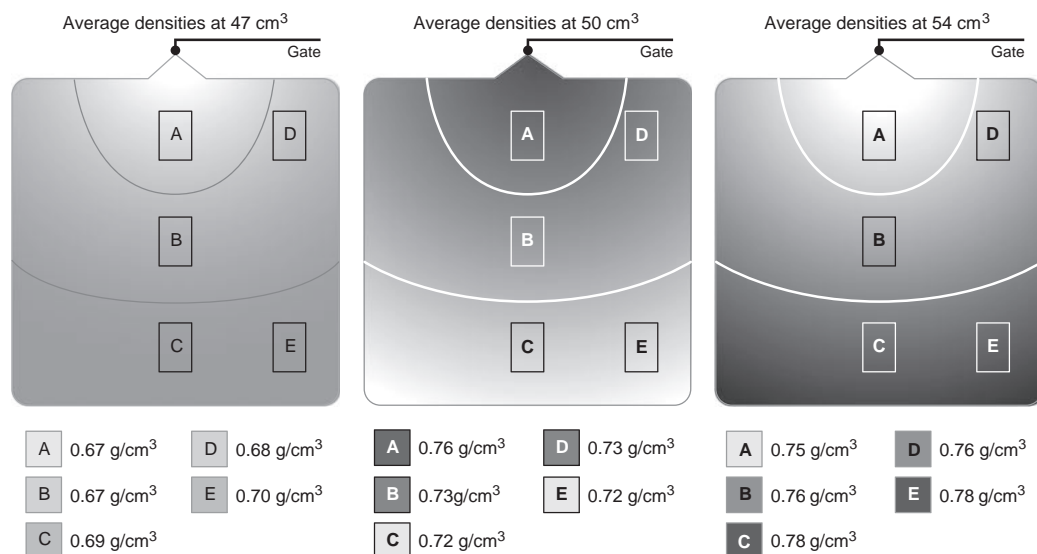


FIGURE 3. Apparent densities cutout scheme. Values represent the average value of indicated shot volume, regardless of mold temperature and injection speed.

sections closer to gate and exhibiting very few variations in the other sections. In the case of a 54-cm³ shot volume, the estimated values have a similar distribution as with 47 cm³. In this particular condition, shot volume of 54 cm³, this trend could be due to the fact that N₂ has a low solubility in PP and that there is much less gas per unit of polymer volume, resulting in a nonuniform gas distribution.¹

The calculated void fraction trend is to have a higher degree of voids in sections closer to the gate although the effect of each studied parameter is not quite uniform. Such differences will be examined in the following sections.

Effect of Injection Speed

Figure 4 shows the effect of varying injection speed on the cellular structure along the selected cross sections. As a general trend, cell size seems to decrease with an increase in injection speed but core percentage does not render a clear trend.

Slanted thin cells are observed in section B, as was previously pointed out. At slower injection speed, some large cells or voids gather in between sections A and B; as it gets higher, these larger voids seem to have flowed with the melt up to the middle region. The inertia generated by the higher speed pushes

the voids a little further toward the middle of the cavity. At 110 cm³/s, voids seem to decrease in size. Section C exhibits the same pattern of slender voids and large deformed elliptical cells.

It should also be noted that although sections C at low and intermediate speeds exhibit the finest cellular structures, there are also large slanted voids in these sections. These large voids are due to the initial low viscosity of the polymer, which allowed cell coalescence. Calculated void fractions in general are higher with higher injection speed, with the exception of cross section C, where differences are negligible.

Table II describes the effect of injection speed on foam morphology keeping constant mold temperature at 40°C and shot volume at 50 cm³. As injection speed changes, slight differences are observed in the core structure and the average cell size. Sections closer to the gate exhibit larger cores and thinner skins. There is no correlation between cell density and core percentage. It should also be noted that measured void fractions in sections closer to the gate exhibit lower density. This is a sensible outcome since this is the section with less foam within the injection-molded part. From Table II, the effect of injection speed on apparent density is not clear. On the other hand, the effect on cell size is quite

INJECTED ETHYLENE-PROPYLENE BLOCK COPOLYMER FOAMS

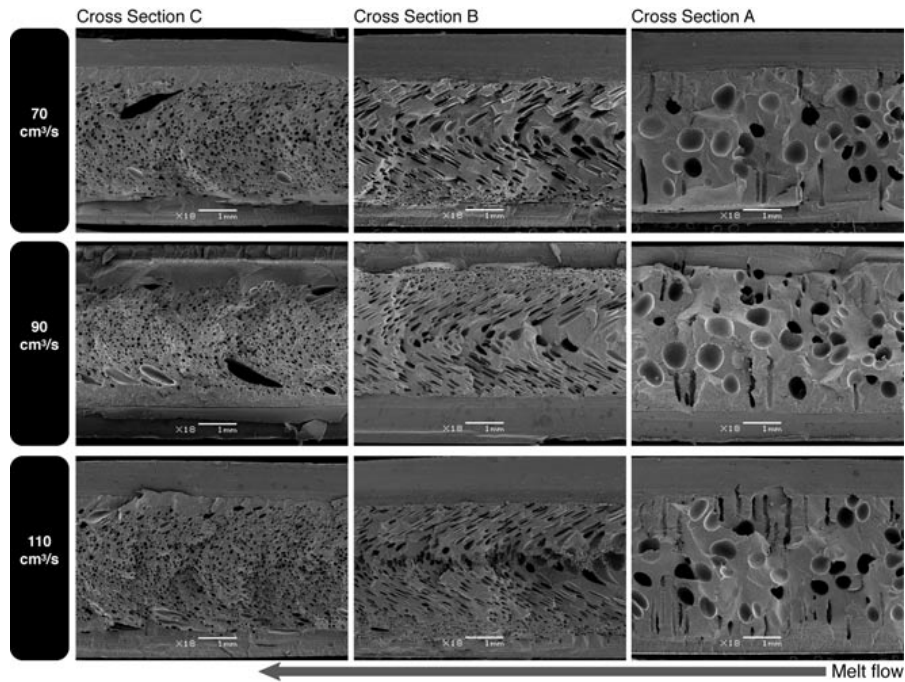


FIGURE 4. SEM images of foam morphology showing the effect of injection speed. Constant processing parameters: $T_{mold} = 40^{\circ}\text{C}$, $Vol = 50 \text{ cm}^3$.

perceptible in sections closer to the gate. Even though, regardless of injection speed, cell size is more or less uniform at farthest sections from the gate, the cell size decreases in the other two sections closer to the gate.

Effect of Shot Volume

Figure 5 shows a comparative array of the SEM sections using fixed mold temperature and injection speed. Even though the smallest cellular structures

TABLE II
Effect of Injection Speed on Cell Morphology

| Injection Speed (cm^3/s) | Cross Section | Apparent Density (g/cm^3) | Cell Density (cell/cm^3) | Average Cell Diameter (μm) | Core (%) | Void Fraction |
|--|---------------|---|--|---|----------|---------------|
| 70 | A | 0.760 | 2.69×10^3 | 408 | 80 | 0.182 |
| | B | 0.717 | 2.27×10^5 | 137 | 72 | 0.229 |
| | C | 0.724 | 1.80×10^6 | 68 | 62 | 0.221 |
| 90 | A | 0.762 | 4.15×10^3 | 379 | 75 | 0.181 |
| | B | 0.730 | 2.07×10^5 | 124 | 67 | 0.215 |
| | C | 0.724 | 1.78×10^6 | 57 | 57 | 0.222 |
| 110 | A | 0.718 | 6.45×10^3 | 322 | 78 | 0.228 |
| | B | 0.690 | 2.68×10^6 | 83 | 78 | 0.260 |
| | C | 0.734 | 1.98×10^6 | 61 | 64 | 0.211 |

Constant processing parameters: $T_{mold} = 40^{\circ}\text{C}$, $Vol = 50 \text{ cm}^3$.

INJECTED PROPERTIES OF ETHYLENE-PROPYLENE BLOCK COPOLYMER FOAMS

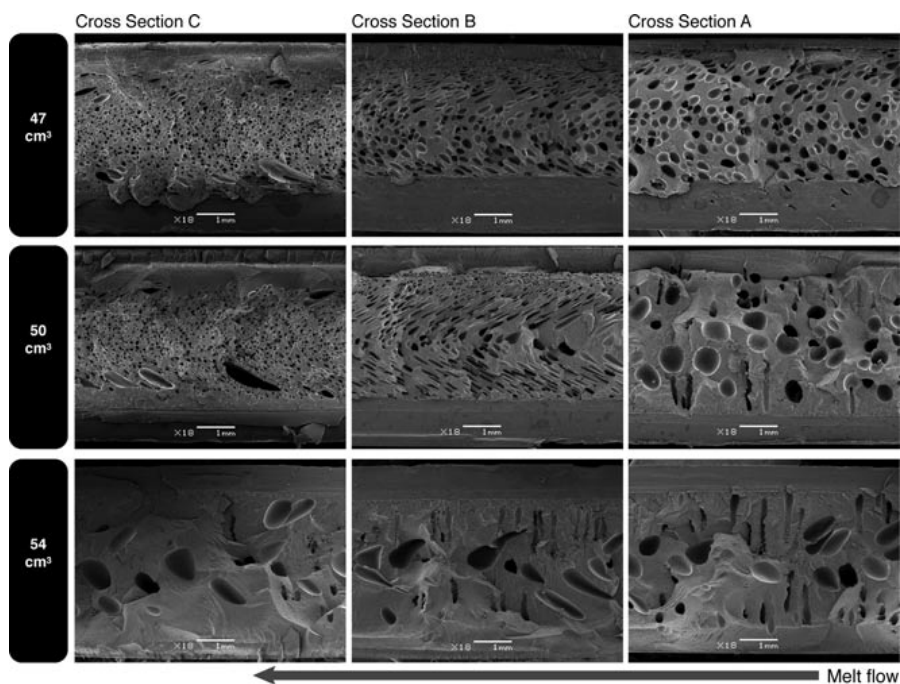


FIGURE 5. Shot volume effect on foam morphology SEM image comparison. Constant processing parameters: $T_{mold} = 40^{\circ}\text{C}$, $Inj_s = 90 \text{ cm}^3/\text{s}$.

are located at the end of the mold cavity (section C), when using a lower shot volume, 47 cm^3 , sections B and A display comparatively smaller cells to those achieved with larger shot volumes at the same locations. Low shot volume has also led to more uniform morphologies in sections A and C, whereas section B exhibits distorted cell shapes due to the shear force of the melt as well as several vertical slender voids produced after the gate closing. These voids' nucleation can be associated with the presence of crystals that play the role of nucleation sites at section B and even up to section C. In addition, the low gas/polymer ratio and uneven N_2 dispersion in the polymer produced structures with large slanted cells and large perpendicular voids in these sections.

All sections of the 54-cm^3 shot volume sample display larger cell diameters and lower cell densities. As a general trend, microcellular injection-molded semicrystalline materials display thinner skins than their amorphous counterparts (10–20%),¹ and in this case the skin thickness also does not decrease in the melt flow direction. Unlike conventional injection molding, where layers of “frozen” solid material

gradually accumulate on the mold wall and form an uneven skin layer due to the thermal gradient in the cavity, in microcellular injection molding the skin-core structure, in general, is identified by bubble formation alignment, which in this case remains parallel to the mold wall. The cavity thickness is another aspect that favors an almost parallel bubble formation. In a narrower space, the mold wall governs the temperature gradient, rapidly freezing polymer layers on the walls. When the cavity is wider, accumulating polymer layers do not dissipate heat, keeping warmer temperatures inside the cavity and as a consequence, allowing cells to align more evenly.

Table III describes the shot volume influence on foam morphology. It can be observed that higher cell densities and larger cores can be achieved by decreasing the shot volume; this is to say, by increasing the gas content per unit of polymer volume. It is also noticeable that cell size decreases likewise with a higher gas/polymer ratio. As observed in the condition previously analyzed, thicker skins and smaller cores are observed toward the end of the mold cavity. Higher calculated void fractions were also

INJECTED ETHYLENE-PROPYLENE BLOCK COPOLYMER FOAMS

TABLE III
Effect of Shot Volume on Foam Morphology

| Shot Volume (cm ³) | Cross Section | Apparent Density (g/cm ³) | Cell Density (cell/cm ³) | Average Cell Diameter (μm) | Core (%) | Void Fraction |
|--------------------------------|---------------|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|----------|---------------|
| 47 | A | 0.666 | 9.11×10^4 | 187 | 82 | 0.283 |
| | B | 0.671 | 3.73×10^5 | 129 | 78 | 0.278 |
| | C | 0.691 | 3.38×10^6 | 71 | 67 | 0.257 |
| 50 | A | 0.762 | 4.15×10^3 | 379 | 75 | 0.181 |
| | B | 0.730 | 2.07×10^5 | 124 | 67 | 0.215 |
| | C | 0.724 | 1.78×10^6 | 57 | 57 | 0.222 |
| 54 | A | 0.741 | 2.64×10^3 | 403 | 75 | 0.204 |
| | B | 0.753 | 2.59×10^3 | 424 | 62 | 0.191 |
| | C | 0.773 | 9.25×10^2 | 501 | 65 | 0.169 |

Constant processing parameters: $T_{mold} = 40^\circ\text{C}$, $Inj_s = 90\text{ cm}^3/\text{s}$.

obtained with smaller shot volumes due to a higher gas/polymer ratio.

Effect of Mold Temperature

Figure 6 shows a comparison of SEM sections displaying the effect of mold temperature on foam

morphology. Larger cells are observed with mold temperature increase, except in section B at 40°C, where cell size drops dramatically. At 60°C, cells in section B become larger and are now accompanied by perpendicular voids or flares. Aside from cell coalescence during the injection phase due to low melt strength, high mold temperature favored mild

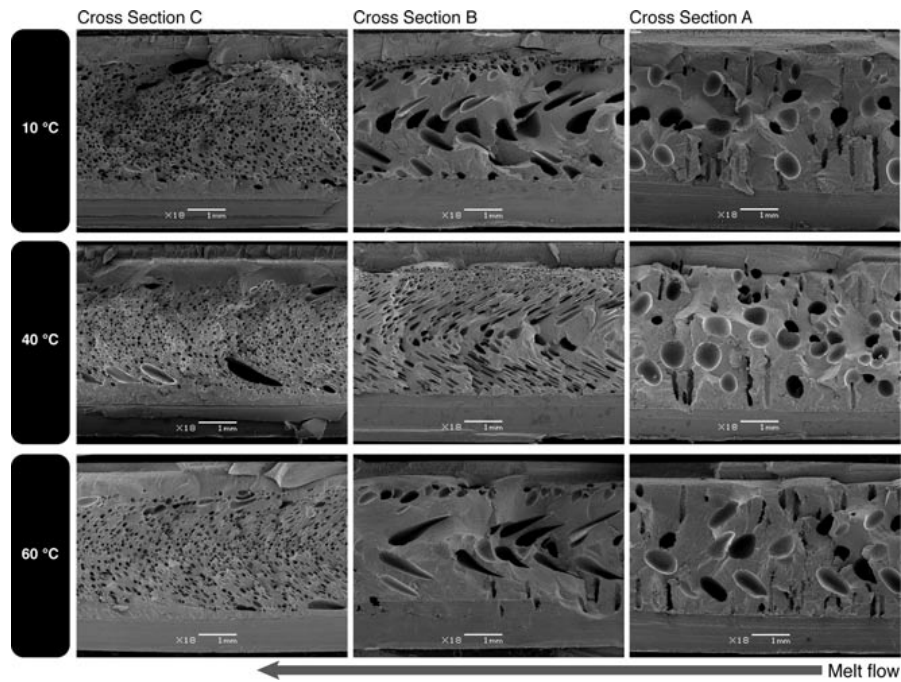


FIGURE 6. Constant processing parameters: $Vol = 50\text{ cm}^3$, $Inj_s = 90\text{ cm}^3/\text{s}$.

INJECTED PROPERTIES OF ETHYLENE-PROPYLENE BLOCK COPOLYMER FOAMS

TABLE IV
Effect of Mold Temperature on Foam Morphology

| Mold Temperature (°C) | Section | Apparent Density (g/cm ³) | Cell Density (cell/cm ³) | Average Cell Diameter (μm) | Core (%) | Void Fraction |
|-----------------------|---------|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|----------|---------------|
| 10 | A | 0.764 | 2.71×10^3 | 390 | 68 | 0.178 |
| | B | 0.708 | 6.68×10^4 | 317 | 73 | 0.238 |
| | C | 0.711 | 1.56×10^6 | 65 | 65 | 0.235 |
| 40 | A | 0.762 | 4.15×10^3 | 379 | 75 | 0.181 |
| | B | 0.730 | 2.07×10^5 | 124 | 67 | 0.215 |
| | C | 0.724 | 1.78×10^6 | 57 | 57 | 0.222 |
| 60 | A | 0.760 | 3.47×10^3 | 451 | 76 | 0.183 |
| | B | 0.750 | 5.53×10^3 | 363 | 72 | 0.194 |
| | C | 0.716 | 8.09×10^5 | 84 | 61 | 0.230 |

Constant processing parameters: $Vol = 50 \text{ cm}^3$, $Inj_s = 90 \text{ cm}^3/\text{s}$.

crystallite nucleation up to section B in this particular condition.

The core structures almost remain the same, but the void fractions slightly decrease with the temperature increase. Lower mold temperatures allow the preservation of the foamed cell structure at the front of the melt but do not contribute to control cell expansion at other locations.

Table IV describes the effect of mold temperature on foam morphology. In this case, shot volume and injection speed were kept constant at 50 cm^3 and $90 \text{ cm}^3/\text{s}$, respectively. In this study, the effect of mold temperature on cell morphology is not clear. While cell size is kept almost constant at the end of the cavity, sections B and A exhibit increasing cell size. Regarding the skin–core structure, at lower

TABLE V
DMTA Test Matrix

| Mold Temperature (°C) | Injection Speed (cm ³ /s) | Shot Volume (cm ³) | Section | Storage Modulus (MPa) | T_g (°C) | |
|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------------|---------|-----------------------|------------|------|
| 10 | 70 | 47 | A | 1323 | 12.8 | |
| | | | B | 1377 | 12.3 | |
| | | | C | 1503 | 12.6 | |
| | 110 | 54 | 47 | A | 1668 | 11.9 |
| | | | | B | 1692 | 12.7 |
| | | | | C | 1779 | 12.1 |
| | | 70 | 47 | A | 1476 | 10.7 |
| | | | | B | 1427 | 11.8 |
| | | | | C | 1447 | 12.0 |
| 60 | 110 | 54 | A | 1560 | 11.7 | |
| | | | B | 1674 | 11.0 | |
| | | | C | 1730 | 11.6 | |
| | 70 | 47 | 47 | A | 1498 | 10.7 |
| | | | | B | 1439 | 11.3 |
| | | | | C | 1558 | 11.2 |
| | | 54 | 47 | A | 1661 | 11.3 |
| | | | | B | 1657 | 10.9 |
| | | | | C | 1734 | 11.1 |
| 110 | 47 | 47 | A | 1610 | 10.6 | |
| | | | B | 1501 | 11.0 | |
| | | | C | 1537 | 11.4 | |
| | 54 | 47 | A | 1609 | 9.9 | |
| | | | B | 1727 | 10.4 | |
| | | | C | 1792 | 11.0 | |

Displayed T_g corresponds to the PP fraction of the copolymer.

INJECTED ETHYLENE-PROPYLENE BLOCK COPOLYMER FOAMS

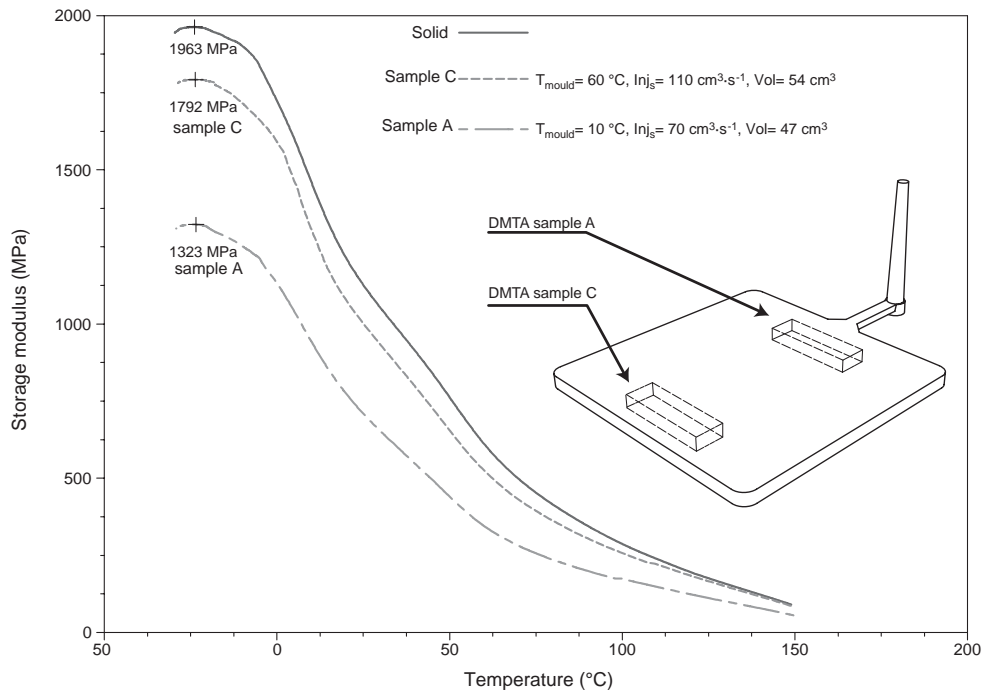


FIGURE 7. DMTA curves showing extreme processing conditions and resulting E' response.

mold temperatures there are less significant differences between the studied sections.

EFFECT OF PROCESSING PARAMETERS ON THERMAL AND THERMO-MECHANICAL PROPERTIES

DMTA and DSC Analysis

Performed DMTA tests show that higher dynamic storage modulus is associated with larger shot volume, which means a less foamed EPBC part has a similar behavior to its solid counterpart (see Table V). It should be pointed out that in this particular condition, samples extracted from the farthest sections from the gate (sections C) exhibit higher values, which are the sections with homogeneous cell structures (see Fig. 7). As was previously mentioned, skin thickness in this case did not decrease noticeably with the position along the mold flow. Sections closer to the gate tend to have thinner skins due to the thermal gradient in the fountain flow, where the polymer is subjected to higher temperatures near the gate for a comparatively longer cool-

ing period. In addition to the fact that skin thickness governs the mechanical response, the identified nonuniform cellular structure, especially at sections closer to the gate, can also decrease the storage modulus. This means when two sections with similar skin-core structures have the same mechanical response from the skin, a more homogeneous cellular structure will contribute to the mechanical performance of the part. On the other hand, the storage modulus of foamed parts decreases when shot volume decreases.

In regard to thermal properties, DMTA tests show that the highest difference in T_g is given by extreme processing conditions of 2.9 °C . It can be concluded that processing conditions did not have a significant effect on the glass transition temperature of the microcellular injection-molded EPBC.

Performed DSC thermograms show two major peaks overlapped on a broad melting region ($75\text{--}180\text{ °C}$). The smaller corresponds to the copolymer's ethylene fraction, normally around 115 °C . The second one, the most prominent, is a large sharp peak, in the range of $160\text{--}166\text{ °C}$, which corresponds to the predominant propylene fraction.

INJECTED PROPERTIES OF ETHYLENE-PROPYLENE BLOCK COPOLYMER FOAMS

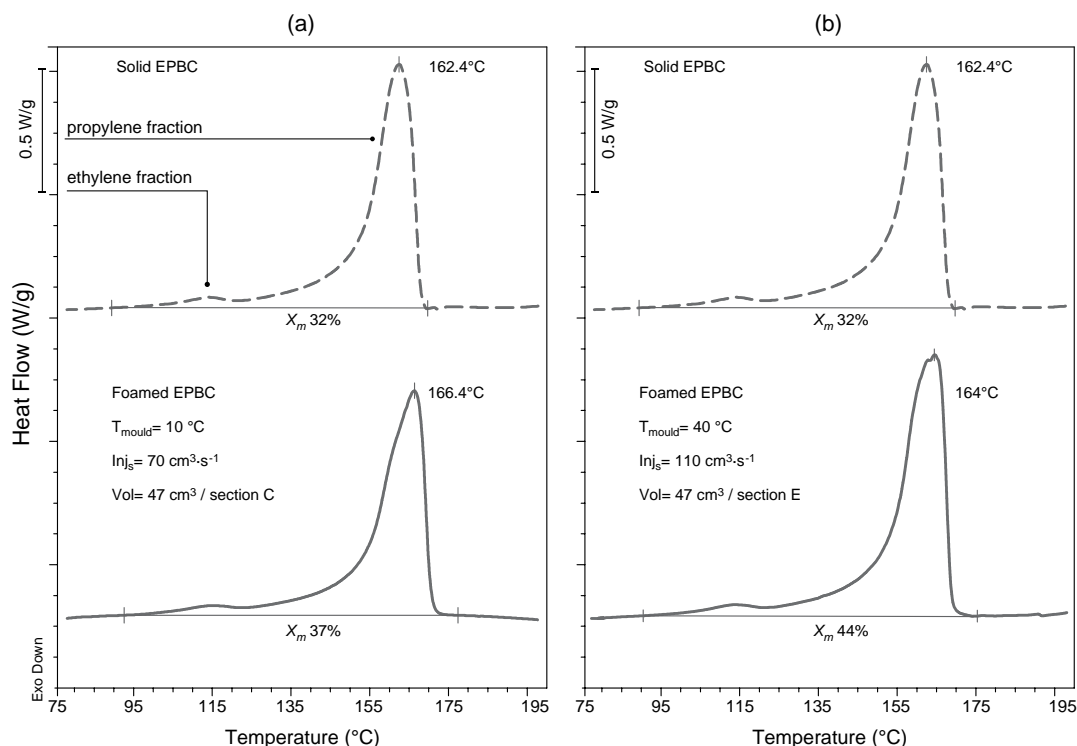


FIGURE 8. DSC thermograms of foamed EPBC samples: (a) sample with highest T_m peak (166°C) compared to the solid sample and (b) sample with the highest degree of crystallinity (44%) compared to the solid sample.

We have represented the samples having either the maximum degree of crystallinity or the maximum melting temperature, which do not correspond to equal processing conditions. The highest T_m recorded, 166.4°C , corresponds to a sample processed at low mold temperature, small shot volume, and an intermediate injection speed, but its crystallinity index was not the highest among all the processing conditions: 37% (Fig. 8a). In turn, the highest recorded crystallinity index, 44%, corresponded to a sample processed with a mold temperature of 40°C , an injection speed of $110\text{ cm}^3/\text{s}$, and a shot volume of 47 cm^3 (Fig. 8b). As can be observed, its melting temperature peak at 164°C is located at the signal's protuberance, an indication of a perfect crystal population.

DSC tests also show a recorded a difference of 5.8°C in T_m . The lowest T_m , 160.5°C , corresponds to the highest mold temperature, highest injection speed, and largest shot volume, resulting in an 87 J/g enthalpy and a high crystallinity degree of 40%.

Higher mold temperature and injection speed led to heterogeneous crystal populations. Regardless of melt temperature change, the most notable differences in crystallinity were obtained in very similar injection-molding conditions.

Conclusions

EPBC was foamed physically by injection molding while varying three different processing parameters: mold temperature, injection speed, and shot volume. It has been found that injection speed does not have a significant effect on the thermal-mechanical properties of the foam. Conversely, mold temperature and shot volume have a significant effect on foam morphology. Low shot volume produces structures with high cell densities and larger cores, whereas lower mold temperatures maintain

INJECTED ETHYLENE-PROPYLENE BLOCK COPOLYMER FOAMS

small-sized cellular structures and display more uniform skin-core structures along the cavity's section. Although uniformly foamed structures have been achieved, the smallest cell sizes—in the range of 60 μm —have been accomplished at the cavity's end section. Although the conditions used in this experiment do not display a clear trend in regard to the copolymer's crystallinity, the presence of voids perpendicular to the melt flow is associated with the this phase. There is also no observed correlation between cell density and crystallinity index determined by DSC.

It was also observed that induced nucleation sites are associated with the copolymer's crystalline phase in high-temperature conditions and larger cooling cycles. Although research on the influence of crystallinity in heterogeneous nucleation is at an early stage, further research will identify the mechanisms that trigger these phenomena.

References

1. Xu, J., *Microcellular Injection Molding*; Wiley: Hoboken, NJ, 2010.
2. Xu, Z.; Jiang, X. L.; Liu, T.; Hu, G. H.; Zhao, L.; Zhu, Z.; Yuan, W. *J Supercrit Fluid* 2008, 41, 299.
3. Doroudiani, S.; Park, C.; Kortschot, M. *Polym Eng Sci* 1996, 36, 2645.
4. Doroudiani, S.; Park, C.; Kortschot, M. *Polym Eng Sci* 1998, 38, 1205.
5. Rachtanapun O.; Selke, S. E. M.; Matuana, L. *Polym Eng Sci* 2004, 44, 1551.
6. Rachtanapun O.; Selke, S. E. M. *Chiang Mai Univ J* 2006, 5, 15.
7. Li, D. C.; Zhao, L.; Yuan, W. K. *J Supercrit Fluid* 2011, 60, 89.
8. Zhang, P.; Wang, X. J.; Yang, Y.; Zhou, N. Q. *J Appl Polym Sci* 2010, 118, 1949.
9. Yu, C.; Wang, Y.; Wu, B.; Xie, Y.; Yu, C.; Chen, S.; Li, W. *Polym Test* 2011, 30, 887.
10. Lee, J. W.; Wang, J.; Yoon, J. D.; Park, C. B. *Ind Eng Chem Res* 2008, 47, 9457.
11. Sorrentino, L.; Di Maio, E.; Ianacce, S. *J Appl Polym Sci* 2010, 116, 27–35.
12. MasPOCH, M. Ll.; Gámez-Pérez, J.; Giménez, E.; Santana, O. O.; Gordillo, A. *J Appl Polym Sci* 2004, 93, 2866.
13. Viana, J. C.; Cunha, A. M.; Billon, N. *Polymer* 2002, 43, 4185.
14. Monasse, B.; Haudin, J. M. *Colloid Polym Sci* 1985, 263, 822.
15. Huang, H.; Wang, J. *Polym Test* 2008, 27, 513.
16. Reignier, J.; Tatibouët, J.; Gendron, R. *Polymer* 2006, 47, 5012.

2. Influence of the injection moulding parameters on the microstructure and thermo mechanical properties of microcellular PETG foams, en *Journal of Cellular Plastics*, publicado: 25/09/2012

Article

JOURNAL OF
**CELLULAR
PLASTICS**

Journal of Cellular Plastics
49(1) 47–63

© The Author(s) 2012

Reprints and permissions:

sagepub.co.uk/journalsPermissions.nav

DOI: 10.1177/0021955X12460044

cel.sagepub.com



Influence of the injection moulding parameters on the microstructure and thermal properties of microcellular polyethylene terephthalate glycol foams

Jaime Francisco Gómez-Gómez¹, David Arencón², Miguel Ángel Sánchez-Soto² and Antonio B Martínez²

Abstract

Microcellular injection moulding is capable of producing lightweight polymeric products. The present study analyses the influence of several representative injection moulding parameters on the foam's morphology, apparent density and thermo-mechanical properties of PETG, poly(ethylene terephthalate-co-1,4-cyclohexylene-dimethylene terephthalate) specimens. A strong variation of the cell morphology along the melt flow direction has been found, as well as a dependence on the shot volume. The most homogeneous microcellular structure is achieved when low shot volume, intermediate injection speed and low mould temperature are employed. The skin–core structure of the injected parts, determined the thermo-mechanical features of the specimen, which are ruled by the skin layer.

Keywords

Microcellular injection moulding, polyethylene terephthalate glycol, cell morphology, properties

¹Departamento Proyectos de Diseño, Universidad de Guadalajara, Jalisco, México

²Centre Català del Plàstic, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica – Universitat Politècnica de Catalunya – BarcelonaTECH, Terrassa, Spain

Corresponding author:

David Arencón, Centre Català del Plàstic, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica – Universitat Politècnica de Catalunya – BarcelonaTECH. C/ Colom 144, 08222 Terrassa, Spain.

Email: david.arencon@upc.edu

Introduction

Microcellular injection moulding has caught the attention of product designers and industrial developers but yet it has not been broadly adopted. The basic principle of this method is to inject a gas-laden polymer (generally carbon dioxide or nitrogen in supercritical state) and allow it to expand in order to fill the mould cavity. The expanding force of the gas leads to eliminating or reducing the holding pressure step in an ordinary injection moulding process. Ideally, microcellular foams have cells in the order of 10 μm in size and densities of 10^9 cells/cm³,¹ but at an industrial level, are characterised by average cell size between 10 and 100 μm and densities of 10^6 – 10^9 cells/cm³ or higher.²

While the foaming technology represents a great potential, it has also drawn several drawbacks. One of the main problems encountered with microcellular injection moulding process is the difficulty of controlling the cellular structure and, as a consequence, the resulting properties of the part. Usually this has been carried out by controlling the most important injection moulding parameters such as gas dosage, melt and mould temperatures and injection pressure.

In an attempt to understand the effect of moulding parameters, Spörrer and Altstädt³ studied the influence of melt temperature, mould temperature and the mould breathing distance on the foam morphology and its mechanical properties on polypropylene (PP) parts using a structural foam injection moulding technology consisting of a breathing mould used to control the cavity's surface temperature and pressure drop. They reported controlling the premature cell nucleation and growth inside the cavity during the injection phase but the obtained foam structures were not in the microcellular range.

Further, in a more conventional microcellular moulding approach with N₂, Rizvi and Bhatnagar⁴ investigated the effects of injection rate, backpressure, melt temperature, and barrel residence time on polystyrene (PS) samples. Their results show that a minimum feasible melt temperature is recommended, that injection rate is associated with cell diameter decrease, and barrel residence time up to some point helps increase cell density and decrease average cell size.

Microcellular injection moulding has been studied on many amorphous and semi-crystalline polymers, like polypropylene, polycarbonate, polystyrene, polyamide, etc.; however, despite the widespread use of poly(ethylene terephthalate glycol) (PETG), its microcellular foaming behaviour has not been investigated.

PETG is an amorphous copolyester with a broad range of processing parameters. It exhibits high toughness, low shrinkage, high melt strength, and high dimensional stability, properties which make this material suitable for many industrial applications. As noted previously, research literature has not focused on PETG but mostly on the semi-crystalline form: polyethylene terephthalate (PET).

Using a batch process, Kumar et al.⁵ produced the earliest PET microcellular foams with CO₂. The resulting structures were governed by high crystalline content and no thermal or mechanical data was reported. Shieh et al.⁶ performed studies of supercritical fluids effect on amorphous polymers, PETG among the selected group. Their aim was to determine the absorption rate of a supercritical fluid, carbon dioxide (CO₂) for that purpose, and its plasticising effect on films and sheet samples. They found that foam formation, in their own words 'severe distortion', was visually apparent in amorphous polymers while it was accompanied by weight and changes on the glass transition temperature (T_g), concluding that the solubility of CO₂ in amorphous polymers was more significant than in semi-crystalline polymers and this feature would be useful for inducing microcellular structures. In 1999, Handa et al.⁷ investigated the effects of variables such as foaming temperature, foaming time, and the saturating pressure on the resulting microcellular foam properties on PETG film samples using a pressure vessel, also in a batch process. They found that at low temperatures the foams' densities are close to the unfoamed sample but as temperatures increase, densities decrease rapidly. It was also observed that small-sized spherical cell structures were obtained at lower temperatures.

Foaming with nitrogen is an ecological alternative to obtain finer celled structures to the most commonly used CO₂. One of the earliest solubility studies with N₂, was performed by Sato et al.⁸ The results showed that this gas has a good solubility rate in polystyrene (PS) at temperatures of 353.2 K (80°C) and pressures up to 18 MPa.

In 2010, Kanehashi et al.⁹ analysed the solubility of gases (CO₂, O₂ and N₂) in crystalline polymers (PET among them), which tends to diminish with increasing crystallinity. In spite of the fact that this study was not intended to observe T_g changes or for injection moulding applications, it does contribute an understanding of N₂ dissolution in PET. That same year, Sorrentino et al.¹⁰ using a batch process, investigated the foamability of two high molecular weight PETs, performing sorption tests to determine the solubility and diffusivity of CO₂ and N₂ in these two polymers. Results demonstrated that CO₂ has a higher solubility than N₂; mean cell diameter is strongly dependent on the solubilisation pressure and the foaming agent type, having larger cells with CO₂. Another important finding was that N₂ showed higher diffusivity than CO₂. This work also reports a thermal properties comparison, focusing on the crystallinity behaviour.

While microcellular foaming of PET has been reported mainly in batch processing using CO₂, it is of great importance to understand the foaming behaviour of PETG using N₂ with the goal to achieve finer uniform cellular structures and improve its performance. The present study aims to provide knowledge on microcellular injection moulding parameters to control PETG and establish a correlation between the cellular structure and thermal properties.

Experimental procedure

Materials

A commercial grade of poly(ethylene terephthalate-co-1,4-cyclohexylene-dimethylene terephthalate) (PETG) kindly supplied by NUDEC (Polinyà, Spain) with a density of 1.27 g/cm³ (ISO 1183) was employed in this study.

Injection moulding

A *Victory 110* injection moulding machine (Engel GmbH, Schwertberg, Austria) with a clamping force of 1100 kN, equipped with a 40 mm screw, a MuCell[®] supercritical fluid (SCF) series II 25 mm injection valve, a SCF SII delivery system (Trexel Inc., Woburn, MA, USA) and a mould temperature controlling device was used for the production of the foamed parts. Nitrogen (N₂) was the physical foaming agent employed.

In order to avoid moisture problems during processing, PETG was previously dried at 80°C for a minimum of 4 h in a *DSN560HE* dehumidifier (PIOVAN, Padua, Italy). A constant injection temperature profile was employed, they being: 250°C, 260°C, 270°C, 270°C, 270°C from hopper to nozzle. N₂ flow rate was kept constant at 0.25 kg/h, with dosage apertures of 2 s. The cooling cycle was kept constant at 60 s. Melt plasticising pressure (MPP) was monitored to range 20 MPa.

Three injection moulding parameters were selected as variables for the study: shot volume (V), injection speed (Inj_s) and mould temperature (T_{mould}). Table 1 summarises the details of the experiments carried out in this study.

As a result of a constant flow rate and dosage aperture in combination with the selected varying shot volumes of 47, 50 and 55 cm³, the gas content for each condition accounted for 0.26%, 0.25% and 0.23%, respectively. The mould employed contained a 100 mm × 100 mm × 5 mm cavity, having a fan gate located at one end. Using a uniform thickness the possible effects of mould geometry on foaming are avoided.

Table 1. Selected injection moulding parameters

| Processing variables | Low | Medium | High |
|--------------------------------------|-----|--------|------|
| Mould temperature (°C) | 10 | 40 | * |
| Injection speed (cm ³ /s) | 90 | 110 | 130 |
| Shot volume (cm ³) | 47 | 50 | 55 |

*This test was not performed due to a larger injection cycle.

Scanning electron microscopy and image analysis

Scanning electron microscopy (SEM) analysis was carried out to characterise the specimens' cell morphology. The samples were fractured with liquid nitrogen in order to avoid altering the original cell morphology generated during the injection moulding process. Prior to cryogenic fracture, plaques were indented with a razor blade in order to induce straight crack propagation. Three sections were analysed as displayed in Figure 1. The surfaces of these sections were sputtered with a fine layer of gold, in order to make them conductive. A *JEOL JSM-560* equipment operated at 30 kV was used to examine the obtained sections.

Quantitative measurements such as cell size and cell density were performed using image analysis software (*Image J*). For each sample, a minimum of three micrographs were analysed to obtain the cell diameter. The cell density (N_0), which characterises the number of cells per cubic centimeter of foam, was determined using the following equation

$$N_0 = \left(\frac{n}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\rho_s}{\rho_f}\right) \quad (1)$$

where n is the number of cells in the micrograph, and A is the area of the micrograph (in cm^2), ρ_s and ρ_f are the densities of the solid material and the foamed section, respectively. Images analysed for calculations accounted a range of 200–250 cells per micrograph at $\times 150$ magnifications. Void fraction, V_f , was calculated as well using the following expression

$$V_f = 1 - \frac{\rho_f}{\rho_s} \quad (2)$$

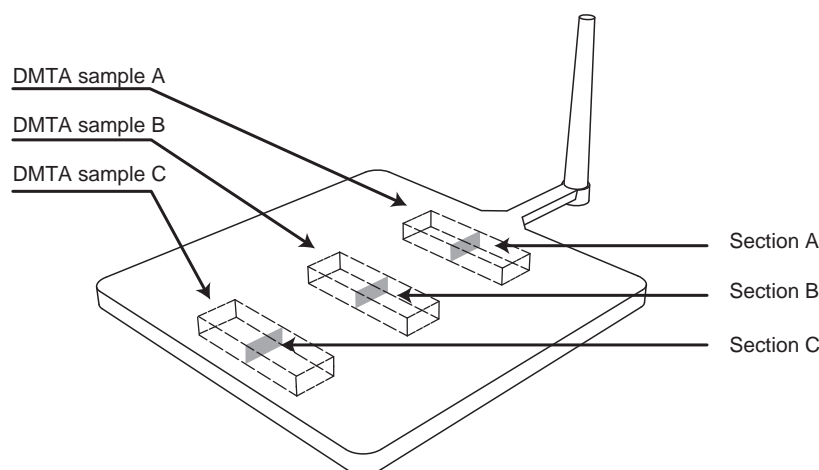


Figure 1. SEM sections (grey areas) and DMTA sample cut out scheme of the squared plaque.

SEM: scanning electron microscopy; DMTA: dynamic mechanical thermal analysis.

Apparent density

To determine the apparent density (ρ_f) of the foamed plaque at different zones, five samples of 15 mm × 10 mm were cut out (Figure 2) using a precision circular saw. Each sample was measured and weighted, obtaining the apparent density. The samples corresponding to the melt flow direction (samples A to C) allowed us to correlate mechanical properties with foam morphology.

Dynamic mechanical thermal analysis

The specimens for dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) testing (Figure 1) were cut out from the injected plaques using a precision circular saw and the testing was carried out using a *TA Instruments Q800 DMA* testing machine. The configuration was single cantilever for 11 mm × 17.5 mm for 5 mm thickness specimens. Strain was set at 0.02% with a frequency of 1 Hz and a temperature ramp of 2°C/min. The scanning temperature test ramp ranged from 30°C to 100°C.

For comparison purposes, solid PETG specimen was also tested along with all the foamed PETG specimens. From the experimental data, the storage modulus (E'), loss modulus (E'') and $\tan \delta$ were obtained.

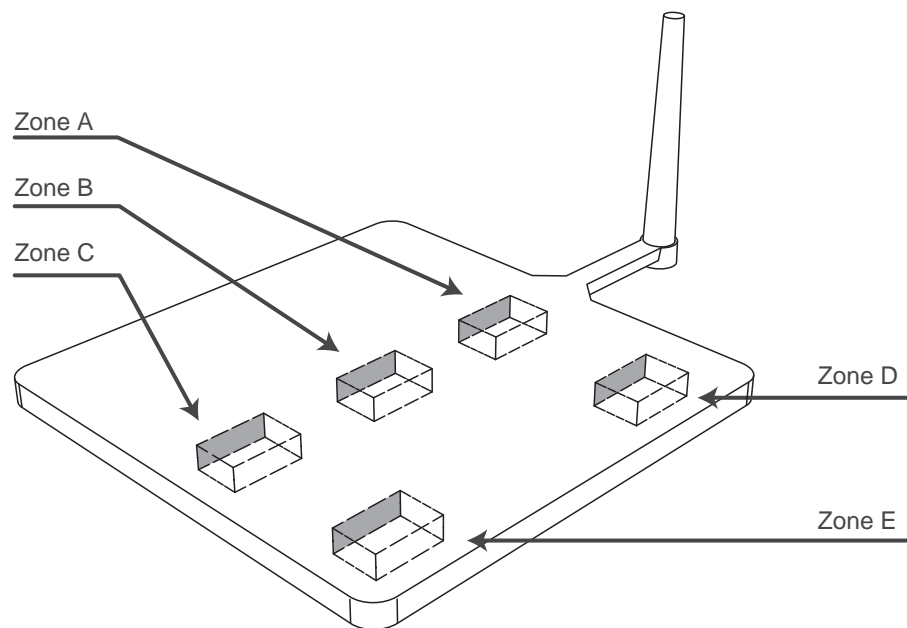


Figure 2. Grey areas indicate DSC sample extraction. Cut out zones indicate apparent density sampling.

DSC: differential scanning calorimetry.

Differential scanning calorimetry

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed using a *Perkin–Elmer Pyris 7* calorimeter. Calibration of the instrument was done using standard samples of indium and lead. The sample mass was typically 5 mg. Samples were extracted from several sections of the injected plaques (Figure 2). Heating scans were performed from 30°C to 110°C at 10°C/min. All runs were carried out in a stream of dried nitrogen. The value of the glass transition temperature (T_g) was calculated as the half height of the heat capacity increase extrapolated ($\frac{1}{2} \Delta C_p$), on the first heating scan run.

Discussion and results

Effect of processing parameters on foam morphology

Foam morphology has been studied from different perspectives. Xu² laid out a concise overview on cell morphology and injection moulding parameters. He established that amorphous unfilled materials have a wide processing window for micro-cellular injection moulding and are able to produce more uniform cell structures compared to semi-crystalline polymers. In regards to skin–core structures, it was shown that in general, amorphous foamed materials possess thicker skin, 10–20%, than their semi-crystalline counterparts. Xu concluded that injection volume rate, gas percentage and dosage, mould temperature and weight reduction are the key parameters to control foam morphology. It should be pointed out that weight reduction is a function of injection volume and gas dosage, and thus a separate analysis is required. In the present study, all the samples displayed a skin–core structure (Figure 3). The images displayed in Figure 3 show the sections with the blade's trail in the upper portion of each section, while the skin thickness is revealed at the bottom of the section of each image. The bottom skin was used as the reference for the measurements and calculations. As a general pattern, the

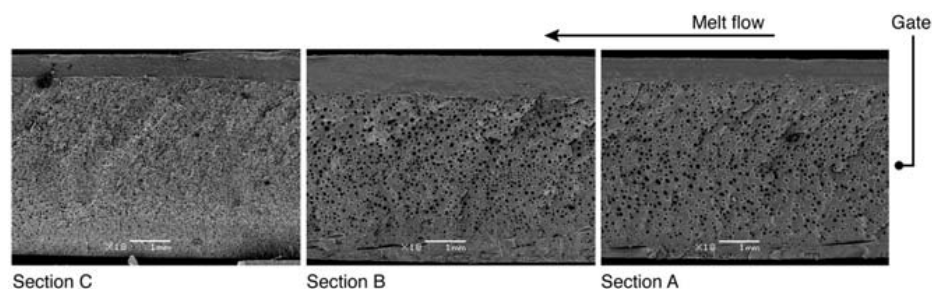


Figure 3. SEM micrographs of PETG foam sample. Processing conditions: $T_{mould} = 10^\circ\text{C}$; $lnj_s = 110 \text{ cm}^3/\text{s}$; $V = 47 \text{ cm}^3$.

SEM: scanning electron microscopy; PETG: polyethylene terephthalate glycol.

skin showed no cells, but the core displayed a cellular morphology. The skin–core structure is produced when the polymer melt gets in contact with the colder mould surface, this is, the temperature difference between the melt and the mould causes a rapid cooling of the melt, increasing its viscosity, and as a consequence, restricting cell growth in this layer, and pushing the cell to the warmer region, which is the core. It can be observed that the skin thickness decreases in the melt flow direction, therefore having larger cores. Regarding cell size, the average cell diameter also decreases on the farthest section from the gate (section zone C). Lee et al.¹¹ drew the attention on the anisotropic nature of injection moulded foams and investigated the effect of gas content and injection flow rate on the foam morphology of HDPE/talc structural foams, and although their findings suggest that controlling melt and mould temperatures as well as injection flow rate will lead to uniform void fractions and foam morphologies, achieving microcellular structures was not reported.

The highest cell density and uniform cell structures were achieved by adjusting a low mould temperature, an intermediate injection speed with a small shot volume at a constant temperature profile and SCF dosage. These conditions also produced larger cores, up to 80% and void fractions of almost 0.22 of the part at section A. The resulting processing pressure inside the barrel allowed a uniform SCF dissolution in the polymer melt. At this point, the higher gas/polymer ratio, due to low shot volume, allowed the nucleation of a larger amount of cells per cubic centimeter. The injection speed exerted sufficient shear force to produce even cell distributions along the part section without deforming the cellular structure. The low mould temperature contributed to a rapid cooling of the expanding foam inside the mould the cavity, preserving the microcellular structure. In the following sections, the effects of each parameter are analysed individually.

Figure 4 schematically represents the average apparent densities of all the cut out sections. Sections closer to the gate showed higher estimated values. In most cases the calculated apparent density values were higher in sections closer to the gate (zones A and D) thus exhibiting lower void fraction, lower cell density values and more un-foamed material.

It can be observed that apparent densities are correlated with the microcellular structures. The general trend, regardless of the injection moulding conditions, is to have finer cell structures at the end of the mould cavity and therefore, obtain lower densities in these locations (zones C and E) while locations near the injection gate exhibit higher densities and low cell density foams (zones A and D).

Effect of injection speed. Table 2 describes the effect of injection speed on foam morphology keeping constant mould temperature at 40°C and shot size at 50 cm³. As injection speed changes, no significant differences are observed neither in the core structure nor the average cell size. There is no correlation between cell density and core percentage, but a limited effect of injection speed can be observed as higher speeds lead to larger cores. This could be related to local heating due to the shear stress as the melt passes through the injection point at higher speeds.

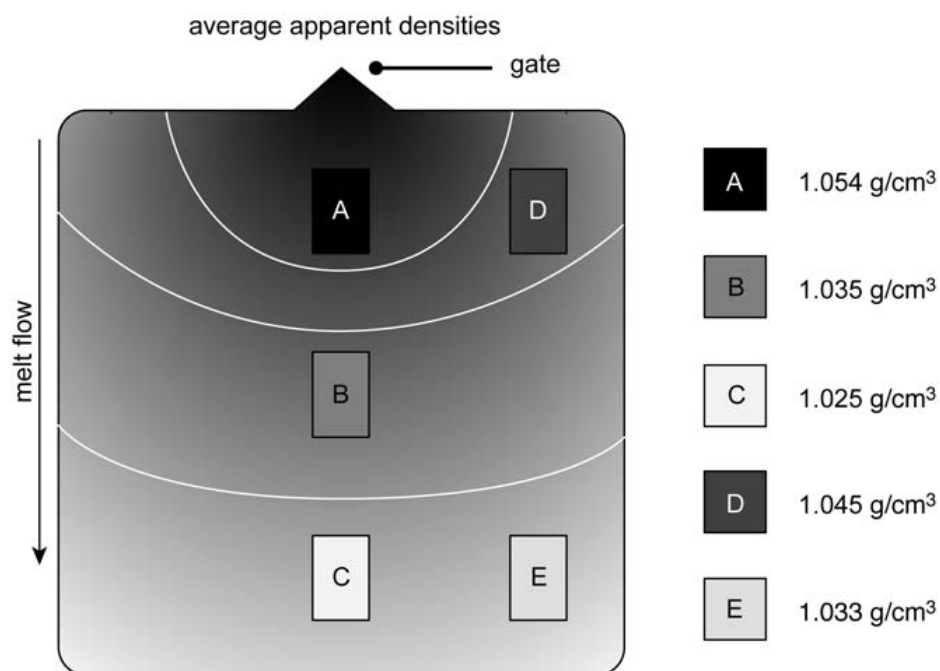


Figure 4. Apparent densities cut out scheme. Values represent the average value of all the injection conditions.

Table 2. Effect of injection speed on cell morphology. Constant processing parameters: $T_{mould} = 40^{\circ}\text{C}$, $V = 50\text{ cm}^3$

| Injection speed (cm ³ /s) | Cross-section | Apparent density (g/cm ³) | Cell density (cell/cm ³) | Average cell diameter (μm) | Average cell morphology | |
|--------------------------------------|---------------|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|-------------------------|---------------|
| | | | | | Core (%) | Void fraction |
| 90 | A | 1.048 | 7.05×10^4 | 131 | 80 | 0.175 |
| | B | 1.018 | 3.17×10^5 | 80 | 73 | 0.199 |
| | C | 0.994 | 1.34×10^7 | 28 | 77 | 0.217 |
| 110 | A | 1.012 | 5.34×10^4 | 124 | 65 | 0.203 |
| | B | 1.024 | 2.18×10^5 | 99 | 74 | 0.194 |
| | C | 0.996 | 6.79×10^6 | 32 | 82 | 0.216 |
| 130 | A | 1.063 | 5.22×10^4 | 127 | 72 | 0.163 |
| | B | 1.003 | 4.19×10^5 | 82 | 85 | 0.210 |
| | C | 1.005 | 8.35×10^6 | 33 | 86 | 0.209 |

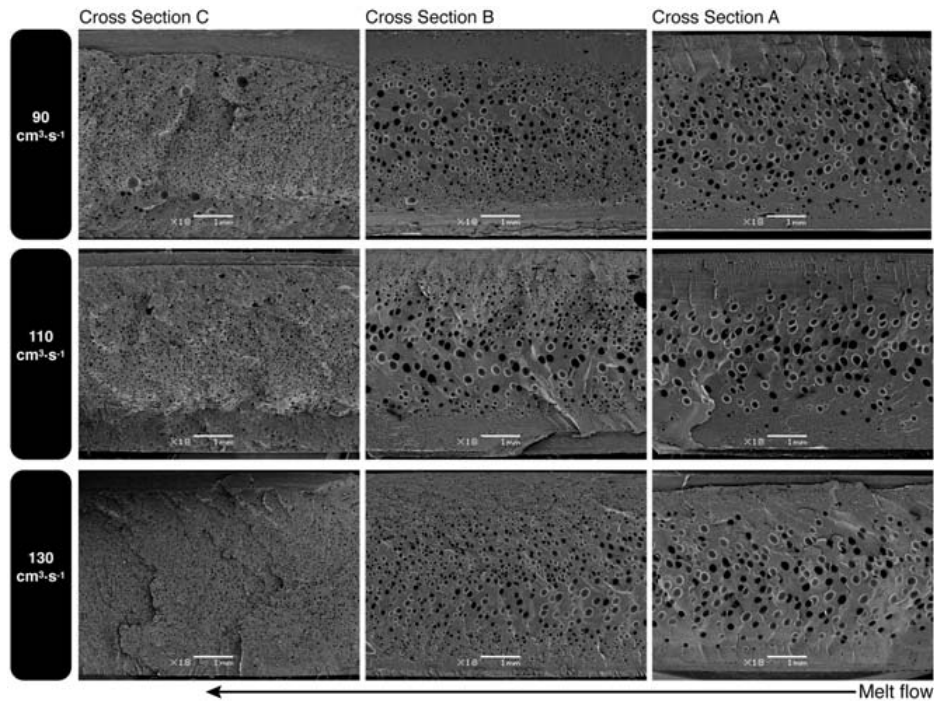


Figure 5. SEM micrographs of foam morphology showing the effect of injection speed. Constant processing parameters: $T_{mould} = 40^{\circ}\text{C}$, $V = 50\text{ cm}^3$. SEM: scanning electron microscopy.

It should also be noted that measured void fractions in sections closer to the gate exhibit lower values. Due to a lower pressure difference closer to the gate, a higher melt opposition inhibits the expanding force of the gas. This was expected since this is the least foamed section within the injection-moulded part. From Table 2, the effect of injection speed on apparent density is not clear. The results allow concluding that this parameter does not have a significant effect on foam morphology. Figure 5 shows the effect of varying injection speed on the cellular structure along the selected cross sections.

Effect of shot volume. Table 3 describes the shot volume influence on foam morphology. It can be observed that higher cell densities and larger cores can be achieved decreasing the shot volume; this is, increasing the gas content in it. In this case, and in accordance to PET experiments conducted by Sorrentino et al.,¹⁰ due to a high N_2 diffusivity coefficient more nucleation sites were produced. It is also noticeable that cell size decreases likewise with a higher gas/polymer ratio. Larger calculated void fractions values were also obtained with smaller shot volumes. Figure 6 shows a comparative array of the SEM micrographs using fixed mould temperature and injection speed.

It is remarkably visible that there are less morphological differences between samples produced with 47 cm^3 and 50 cm^3 shot volumes than with 55 cm^3 . It is quite

Table 3. Effect of shot volume on foam morphology. Constant processing parameters: $T_{mould} = 10^{\circ}\text{C}$, $lnj_s = 110\text{ cm}^3/\text{s}$

| Shot size (cm^3) | Cross-section | Apparent density (g/cm^3) | Cell density (cell/cm^3) | Average cell diameter (μm) | Core (%) | Void fraction |
|-----------------------------|---------------|---|--|---|----------|---------------|
| 47 | A | 1.008 | 3.04×10^6 | 59 | 79 | 0.206 |
| | B | 1.016 | 4.14×10^6 | 49 | 69 | 0.200 |
| | C | 0.993 | 5.23×10^6 | 27 | 81 | 0.218 |
| 50 | A | 1.070 | 1.39×10^5 | 88 | 64 | 0.157 |
| | B | 1.037 | 3.11×10^6 | 55 | 77 | 0.183 |
| | C | 1.040 | 1.28×10^7 | 24 | 85 | 0.181 |
| 55 | A | 1.123 | 1.31×10^4 | 189 | 65 | 0.116 |
| | B | 1.114 | 2.30×10^4 | 143 | 65 | 0.123 |
| | C | 1.124 | 1.60×10^5 | 85 | 79 | 0.115 |

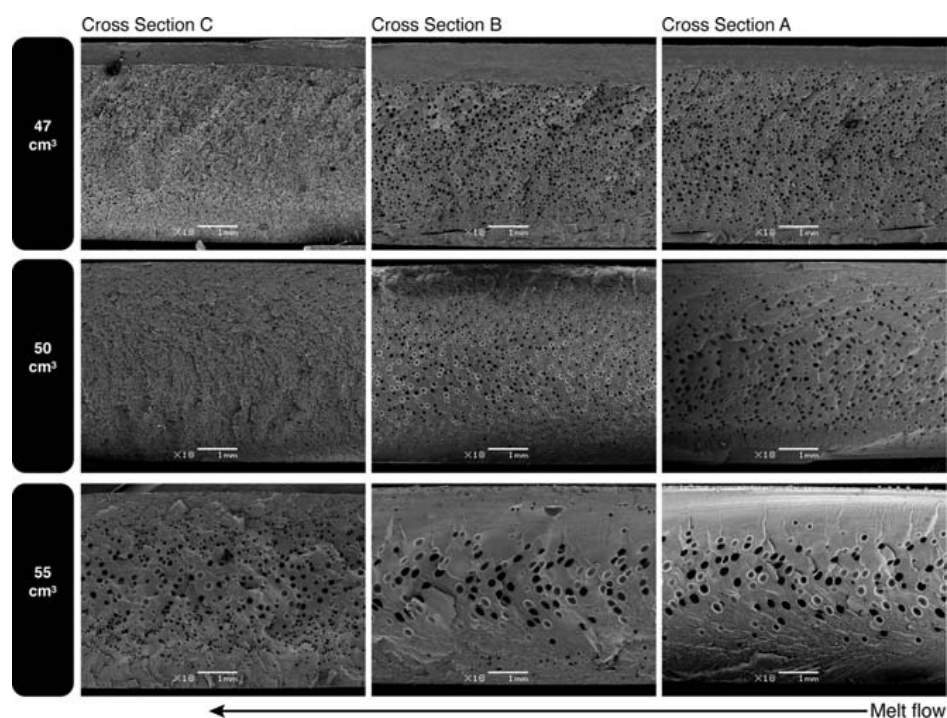


Figure 6. Shot volume effect on foam morphology SEM micrograph comparison. Constant processing parameters: $T_{mould} = 10^{\circ}\text{C}$, $lnj_s = 110\text{ cm}^3/\text{s}$. SEM: scanning electron microscopy.

Table 4. Effect of mould temperature on foam morphology. Constant processing parameters: $V = 50 \text{ cm}^3$, $lnj_s = 110 \text{ cm}^3/\text{s}$

| Mould temperature (°C) | Section | Apparent density (g/cm ³) | Cell density | Average cell diameter (µm) | Core (%) | Void fraction |
|------------------------|---------|---------------------------------------|--------------------|----------------------------|----------|---------------|
| 10 | A | 1.070 | 1.39×10^5 | 88 | 64 | 0.157 |
| | B | 1.037 | 3.11×10^6 | 55 | 77 | 0.183 |
| | C | 1.040 | 1.28×10^7 | 24 | 85 | 0.181 |
| 40 | A | 1.012 | 5.34×10^4 | 124 | 65 | 0.203 |
| | B | 1.024 | 2.18×10^5 | 99 | 74 | 0.194 |
| | C | 0.996 | 6.79×10^6 | 32 | 82 | 0.216 |

possible that these small differences indicate the optimum foaming conditions for PETG. On the other hand, all sections of the 55 cm^3 shot volume sample show a very low foaming degree, with larger cell diameters and lower cell densities as well as an increase in skin thickness, which dominates the mechanical properties of the part. As it has been pointed out, higher shot volume, leads to lower gas/polymer ratio.

Effect of mould temperature. Table 4 describes the effect of mould temperature on foam morphology. In this case shot volume and injection speed were kept constant at 50 cm^3 and $110 \text{ cm}^3/\text{s}$, respectively. Decreasing mould temperature and keeping intermediate injection speeds and decreasing shot size, cell size decreases and cell density increases uniformly. At higher mould temperatures, the average cell size and calculated void fraction increases, while core percentage and apparent densities decrease.

Low mould temperatures lead to a rapid cooling of the melt, increasing its viscosity and thus inhibiting cell expansion and coalescence. Average cell size is kept below $100 \mu\text{m}$ throughout the section, while cell densities are higher in an order of magnitude. Figure 7 shows a comparison of SEM sections displaying the effect of mould temperature on foam morphology.

Considerably larger cells are observed with mould temperature increase, especially in sections closer to the gate. The core structures present negligible differences but the void fractions increase with the temperature increase, due to larger cell sizes and coarser structures. Lower mould temperatures allow preserving the foamed cell structure at the front of the melt. Conversely, when the mould temperature is higher, the polymer melt presents a more viscous state that allows cell coalescence, producing structures beyond the microcellular scale and as a consequence, larger void fractions. It must be pointed out that the lower pressure difference at locations near the gate inhibit cell nucleation, also contributes to this morphology.

Table 5 summarises the optimal injection moulding parameters that produced uniform cell morphology.

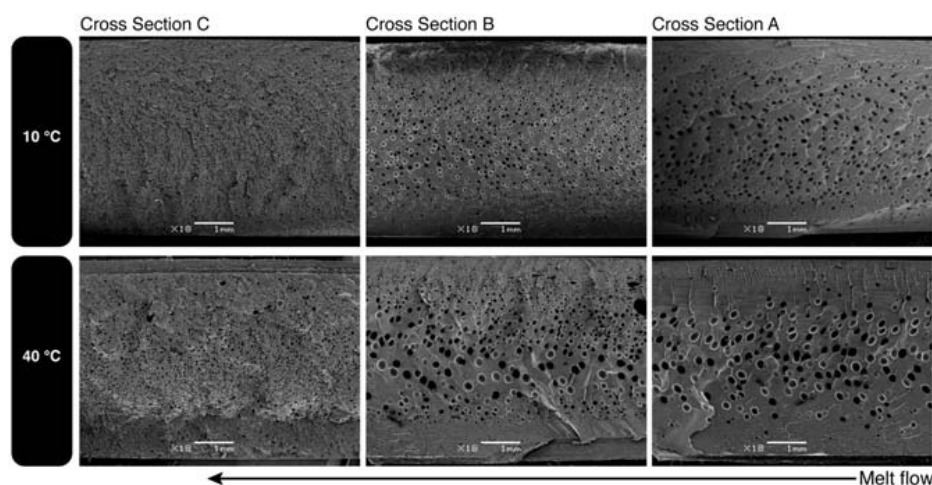


Figure 7. SEM micrographs analysing mould temperature effect. Constant processing parameters: $V = 50 \text{ cm}^3$, $lnj_s = 110 \text{ cm}^3/\text{s}$. SEM: scanning electron microscopy.

Table 5. Optimised processing parameters: $T_{mould} = 10^\circ\text{C}$, $lnj_s = 110 \text{ cm}^3/\text{s}$, $V = 47 \text{ cm}^3$

| Cross-section | Apparent density (g/cm^3) | Cell density (cell/cm^3) | Average cell diameter (μm) | Core (%) | Void fraction |
|---------------|---|--|---|----------|---------------|
| A | 1.008 | 3.04×10^6 | 59 | 79 | 0.206 |
| B | 1.016 | 4.14×10^6 | 49 | 69 | 0.200 |
| C | 0.993 | 5.23×10^6 | 27 | 81 | 0.218 |

Effect of processing parameters on thermal and thermo-mechanical properties

DMTA and DSC analysis. It may be deduced from performed DMTA tests that the skin layer rules the mechanical behaviour of PETG foams, because the differences observed on the cellular structure of the core have no remarkable consequences on the storage modulus. Nevertheless, some general trends may be extracted. The viscoelastic properties seem to be influenced by shot volume. This is a less foamed PETG part has a similar behaviour compared to its solid counterpart. Samples produced with higher shot volumes (with less gas content) in combination with a low mould temperature have thicker skins, a feature that dominates the thermo-mechanical behaviour of the part (Figure 8). Storage modulus E' of foamed parts decreases when shot size decreases. Plaques with non-uniform cell distributions

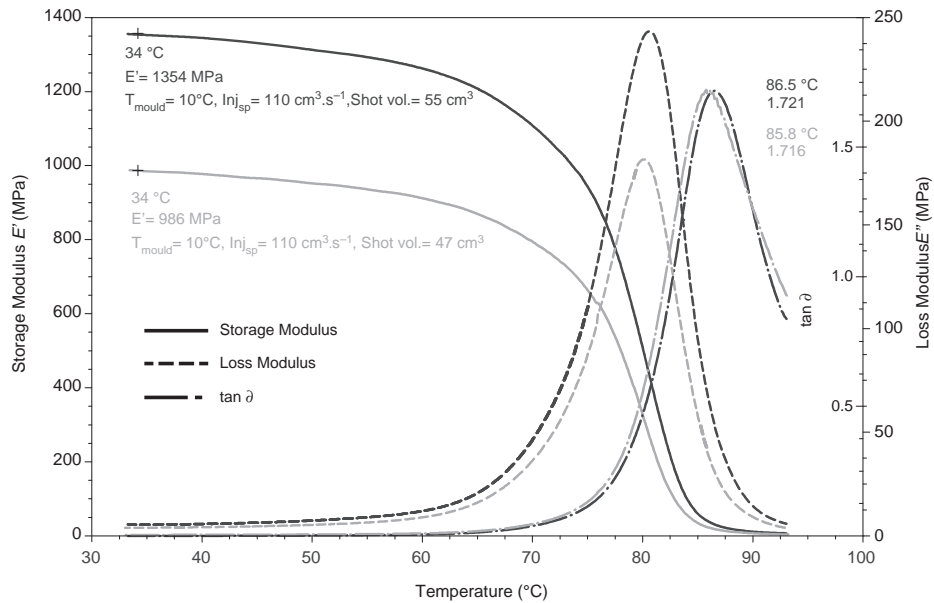


Figure 8. DMTA curves of samples with higher storage modulus differences. Mould temperature and injection speed were kept constant at 10°C and 110 cm³/s respectively, shot volume changed from 55 cm³ to 47 cm³.

DMTA: dynamic mechanical thermal analysis.

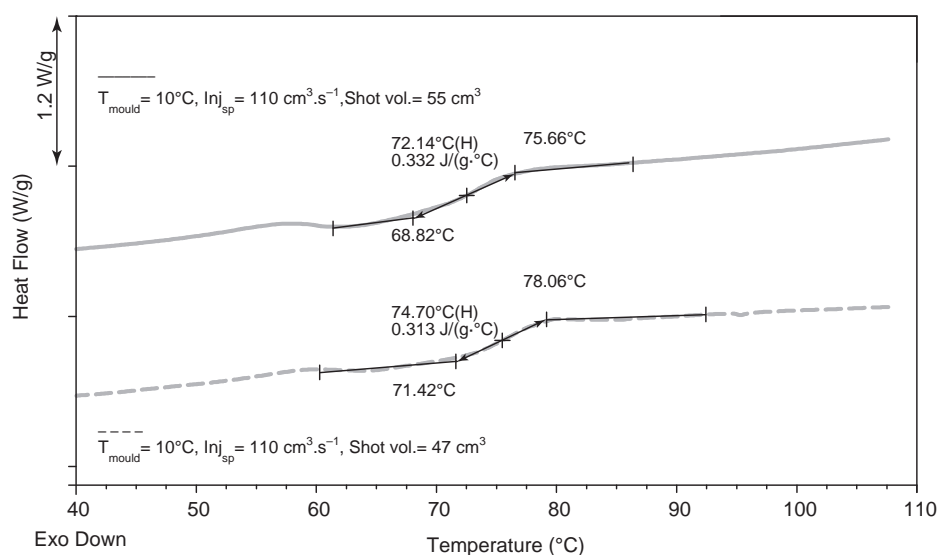
presented different behaviour. Sections with higher cellular densities but almost similar void fractions (0.22) (section C) exhibited higher storage modulus compared to equivalent sections of the samples in which uniform distributions were achieved along the part (samples obtained with low mould temperature, intermediate injection speed and low shot volume). When skin thickness is similar between samples produced by different conditions, the core's cell morphology affects the mechanical response of the sample.

DSC and DMTA tests show that used processing conditions have a minor effect on T_g . Table 6 shows the recorded T_g values using DSC. The recorded T_g difference among all the processing conditions was of ca. 2.6°C while samples with a lower gas/polymer ratio, larger shot volume, exhibited lower T_g values (Figure 9).

DMTA tests in particular do not display significant T_g differences among varying conditions. Nevertheless, $\tan \delta$ values are slightly higher in sections closer to the gate. These small differences could be attributed to the small ratio of N₂ dissolved in the polymer (0.26%). As Yoon and Cha¹² reported that higher quantities of SCF affect the polymer's thermal properties, in this case N₂ did not reach the saturation levels required to affect T_g . It is important to note that these observations were done on polymers exposed for long periods of time to SCF, CO₂ for that matter, in a batch process, while injection moulding takes a few seconds to achieve gas mixing and diffusion in the polymer melt.

Table 6. Shot size effect on T_g . DSC response and DMTA T_g obtained from $\tan \delta$ curve

| Shot size (cm ³) | Sample zone | T_g (°C) DSC | T_g (°C) DMTA |
|------------------------------|-------------|----------------|-----------------|
| 47 | A | 74.45 | 85.87 |
| | B | 74.51 | 85.95 |
| | C | 74.61 | 85.77 |
| | D | 73.95 | – |
| | E | 74.71 | – |
| 50 | A | 73.81 | 86.15 |
| | B | 74.03 | 86.41 |
| | C | 73.65 | 86.24 |
| | D | 73.56 | – |
| | E | 74.04 | – |
| 55 | A | 73.13 | 86.46 |
| | B | 73.23 | 86.37 |
| | C | 73.18 | 86.29 |
| | D | 72.14 | – |
| | E | 73.68 | – |

**Figure 9.** DSC curves of samples with higher T_g differences. Mould temperature and injection speed were kept constant at 10°C and 110 cm³/s respectively, shot volume changed from 55 cm³ to 47 cm³.

DSC: differential scanning calorimetry.

DMTA tests also reveal a minor effect of shot volume on T_g . The smaller the shot size, the smaller the T_g . On the other hand, it can be observed that injection speed has no effect on T_g as expected, on account of the amorphous character of PETG.

Nevertheless this amorphous nature, it has been observed that the gas content in the polymer melt induced a negligible degree of crystallinity. Since it has been previously reported that some amorphous polymers, such as polycarbonate (PC) are able to crystallise in the presence of CO_2 ^{13,14} this phenomenon will require further detailed research.

Conclusions

In this study, experiments were conducted to investigate the effects of injection moulding processing parameters to determine PETG process window at a fixed temperature profile. It has been found that injection speed does not have a significant effect on foam morphology and its thermal-mechanical properties of the foam. Conversely, mould temperature and shot volume have a critical effect on foam morphology. It was also shown that samples obtained with thicker skin layers exhibit higher modulus values. In regards to thermal properties, the gas saturation levels in the melt were too low to produce significant changes in the T_g . It was demonstrated that it is possible to achieve uniform microcellular foamed structures by optimising injection moulding parameters, while maximising the gas/polymer ratio using a minimum quantity of nitrogen. Furthermore, it has been found that it is possible to obtain higher void fractions and lower densities at high mould temperatures.

Funding

The authors wish to thank the Subdirección General de Proyectos de Investigación del Ministerio de Educación y Ciencia (Government of Spain) for the funding received through the MAT 2009-14294 project. Jaime F Gómez acknowledges Universidad de Guadalajara for the financial aid received through the PROMEP program.

References

1. Kumar V and Nadella K. Microcellular foams. In: Eaves D (ed.) *Handbook of polymer foams*. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2004, pp.243–267.
2. Xu J. *Microcellular injection molding*. New Jersey: Wiley and Sons, 2010, pp.62–97.
3. Spörrer A and Altstädt V. Controlling morphology of injection molded structural foams by mold design and processing parameters. *J Cell Plast* 2007; 43: 313–330.
4. Rizvi SJA and Bhatnagar N. Optimization of microcellular injection molding parameters. *Int Polym Proc* 2009; 5: 399–405.
5. Kumar V. Microcellular polymers: novel materials for the 21st century. *Prog Rubber Plast Re* 1993; 9: 54–70.
6. Shieh Y, Su J, Manivannan G, et al. Interaction of supercritical carbon dioxide with polymers. II. *Amorphous polymers*. *J Appl Polym Sci* 1996; 59: 707–717.

7. Handa YP, Wong B, Zhang Z, et al. Some thermodynamic and kinetic properties of the system PETG-CO₂, and morphological characteristics of the CO₂-blown PETG foams. *Polym Eng Sci* 1999; 39: 55–61.
8. Sato Y. Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrogen in polypropylene, high density polyethylene, and polystyrene under high pressures and temperatures. *Fluid Phase Equilib* 1999; 162: 261–276.
9. Kanehashi S, Kusakabe A, Sato S, et al. Analysis of permeability; solubility and diffusivity of carbon dioxide; oxygen; and nitrogen in crystalline and liquid crystalline polymers. *J. Membrane Sci* 2010; 365: 40–51.
10. Sorrentino L, Di Maio E and Iannace S. Poly(ethylene terephthalate) foams: correlation between the polymer properties and the foaming process. *J Appl Polym Sci* 2010; 116: 27–35.
11. Lee JW, Wang J, Yoon JD, et al. Strategies to achieve a uniform cell structure with a high void fraction in advanced foam molding. *Ind Eng Chem Res* 2008; 47: 9457–9464.
12. Yoon JD and Cha SW. Change of glass transition temperature of polymers containing gas. *Polym Test* 2001; 20: 287–293.
13. Lan Q, Yu J, Zhang J, et al. Enhanced crystallization of bisphenol A polycarbonate in thin and ultrathin films by supercritical carbon dioxide. *Macromolecules* 2011; 44: 5743–5749.
14. Hu X and Lesser A. Enhanced crystallization of bisphenol-A polycarbonate by nano-scale clays in the presence of supercritical carbon dioxide. *Polymer* 2004; 45: 2333–2340.

Comunicaciones en congresos internacionales

1. Influence of the injection-moulding parameters on the cellular structure and thermo-mechanical properties of ethylene-propylene block copolymer and PETG foams, en *FOAMS 2012*, celebrado del 10 al 13 de septiembre de 2012 en Barcelona, España.

Influence of the injection moulding parameters on the cellular structure and thermo-mechanical properties of ethylene-propylene block copolymer and PETG foams

David Arencón, Miguel Sánchez-Soto, Antonio B. Martínez, Centre Català del Plàstic, Dpt. Ciència de Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Universitat Politècnica de Catalunya, Spain

Jaime Francisco Gómez Gómez, Dpt. de Proyectos de Diseño, Universidad de Guadalajara, México

Jesús Rodríguez, Alicia Salazar, Dpt. de Tecnología Mecánica, Universidad Rey Juan Carlos, Spain

Abstract

Microcellular injection moulding technology is capable of producing lightweight polymeric products. Microcellular foams are characterised by cell densities in the order of 10^9 - 10^{15} cells per cm^3 and cell sizes between 10-100 μm in diameter. The foam morphology is determined by the injection moulding parameters, and it has been observed that depending on the parameters variations, cell structure may exhibit substantial morphological differences through the entire section, along the melt flow direction of the injected part.

Using a constant temperature profile and blowing agent dosage rate, variations of 3 key injection moulding parameters (mould temperature, injection speed and shot volume) were studied to analyse the effect on foam morphology and thermal mechanical properties of single ethylene-propylene block copolymer (EPBC) and poly(ethylene glycol-co-cyclohexane-1,4-dimethanol terephthalate) (PETG) specimens.

Introduction

Microcellular injection moulding has caught the attention of product designers and industrial developers but yet it has not been broadly adopted. The basic principle of this method is to inject a gas-laden polymer (generally carbon dioxide or nitrogen in supercritical state) and allow it to expand in order to fill the mould cavity. The expanding force of the gas leads to eliminating or reducing the holding pressure step in an ordinary injection moulding process. Ideally, microcellular foams have cells in the order of 10 μm in size and densities of 10^9 cells/ cm^3 [1] but at an industrial level, are characterized by an average cell size ranging 10-100 μm and densities of 10^6 - 10^9 cells/ cm^3 or higher [2].

Notwithstanding the fact that the foaming technology represents a great potential, it has also drawn several drawbacks. One of the main problems encountered with microcellular injection moulding process is the difficulty of controlling the cellular structure and thus, the resulting properties of the part. Usually this has been carried out by controlling the most important injection moulding parameters such as gas dosage, melt and mould temperatures and injection pressure.

While microcellular foaming of PP with different architectures has not been reported using microcellular injection molding and that PET has been reported mainly in batch processing using CO_2 , it is of great importance to understand the foaming behavior of PETG and EPBC using N_2 aiming to achieve finer uniform cellular structures and improve its performance. The present study aims to provide knowledge on microcellular injection moulding parameters to control PETG and EPBC foaming and establish a correlation between the cellular structures and thermal properties. The results of these experiments were helpful to achieve optimal processing parameters.

Experimental

Materials

Two resins were employed in this study. The semi-crystalline resin was a commercial grade of ethylene propylene block copolymer (ISPLEN PB 171 H1M) supplied by *REPSOL* with a density of 0.93 g/cm^3 and a melt flow index of 9.5 dg/min (ISO 1133; 230 °C and 2.16 kg). The amorphous resin was a commercial grade of poly (ethylene terephthalate-co-1,4-cyclohexylene-dimethylene terephthalate) (PETG) kindly supplied by *NUDEC* with a density of 1.27 g/cm^3 .

Processing

An Engel *Victory 110* injection moulding machine with a clamping force of 1100 kN, and equipped with a MuCell® supercritical fluid (SCF) system was used for the production of the foamed parts. Nitrogen at 0.25 kg/h was the physical foaming agent employed. The mold employed contained a 100 mm x 100 mm x 5 mm squared cavity, having a fan gate located at one end. The temperature profile used for EPBC was being: 195, 205, 215, 225, 230 °C from hopper to nozzle; and, likewise, for PETG was 250, 260, 270, 270, 270 °C. PETG was previously dried at 80 °C for at least 4 h.

Three injection moulding parameters were selected as variables for the study: shot volume (Vol), injection speed (Inj_s) and mould temperature (T_{mould}). Table 1 summarizes the details of the experiments.

Table 1. Selected injection moulding parameters

| Processing variables | Low | | Medium | | High | |
|-------------------------------------|------|------|--------|------|------|------|
| | EPBC | PETG | EPBC | PETG | EPBC | PETG |
| Mold temperature; °C | 10 | 10 | 40 | 40 | 60 | - |
| Injection speed; cm ³ /s | 70 | 90 | 90 | 110 | 110 | 130 |
| Shot volume; cm ³ | 47 | 47 | 50 | 50 | 54 | 54 |

Scanning electron microscopy and image analysis

SEM analysis was carried out to characterize the specimens' cell morphology using a JEOL JSM-560. Samples were fractured with liquid nitrogen and several sections were analysed as displayed in Figure 1. The surfaces of these sections were sputtered with a fine layer of gold, to make them conductive.

Quantitative measurements such as cell size and cell density were performed using image analysis software (*Image J*). For each sample, a minimum of three micrographs were analysed to obtain the cell diameter. The cell density (N_0), which characterizes the number of cells per cm³ of foam, was determined using the following equation:

$$N_0 = \left(\frac{n}{A} \right)^{3/2} \left(\frac{\rho_s}{\rho_f} \right) \quad (1)$$

The apparent density (ρ_f) of the foamed plaque was calculated at sections shown in Figure 1. The samples corresponding to the melt flow direction (samples A to C) allowed us to correlate thermal-mechanical properties with foam morphology.

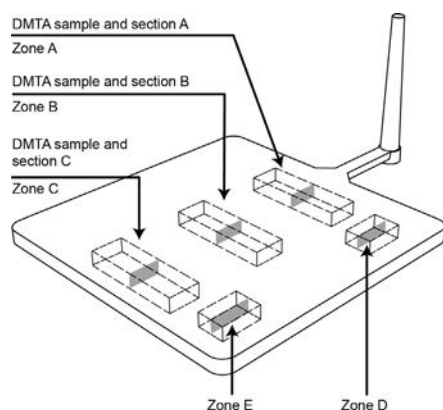


Figure 1. Zones and sections employed for SEM, DSC DMTA and apparent density.

Thermal properties analysis

The specimens for dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) testing were cut out as shown in Figure

1. A TA Instruments Q800 DMA testing in single cantilever configuration was used for 11 mm x 17.5 mm for 5 mm thickness specimens. A value of 0.02% strain, frequency of 1 Hz and a temperature ramp of 2 °C/min were used. For comparison purposes, solid EPBC and PETG specimens were also tested. The experimental plots provided the storage modulus (E'), loss modulus (E'') and $\tan \delta$, were obtained.

Differential scanning calorimetry experiments (DSC) were performed using a Perkin-Elmer Pyris 7 calorimeter in a N₂ atmosphere. The sample mass was typically 5 mg. Samples were extracted from several sections of the injected plaques (Figure 1). Heating scans were performed from 30-110 °C at 10°C/min and from 40-200 °C at 10°C/min for PETG and EPBC respectively. The PETG value of the glass transition temperature (T_g) was calculated as the half height of the heat capacity increase extrapolated ($\frac{1}{2} \Delta C_p$). The EPBC crystallinity (X_m) was evaluated through equation 2.

Since there is no theoretical value for a fusion enthalpy (ΔH_f) of a 100% crystalline EPBC, several authors [3, 4] have proposed an approximation using a linear law of mixture:

$$X_m = \frac{\Delta H_f}{(\Delta H_0^{PP} \cdot f^{PP} + \Delta H_0^{PE} \cdot f^{PE})} \quad (2)$$

where ΔH_f represents the fusion enthalpy, ΔH_0^{PP} and ΔH_0^{PE} represents the ideal fusion enthalpy of 100% crystalline polypropylene and polyethylene respectively and f^{PP} and f^{PE} the corresponding fractions (%). The theoretical values taken from the literature for ΔH_0^{PP} and ΔH_0^{PE} were 207 J/g and 296 J/g, respectively [5] while f^{PP} accounted for 88% and f^{PE} for 12%.

Discussion

Effect of processing parameters on foam morphology

Foam morphology has been studied from different perspectives. Xu [2] laid out a concise overview on cell morphology and injection molding parameters, establishing that amorphous unfilled materials have a wide processing window for microcellular injection molding and are able to produce more uniform cell structures compared to semi-crystalline polymers. Also, it was shown that in general, amorphous foamed materials possess thicker skin, 10-20 %, than their semi-crystalline counterparts. Injection volume rate, gas percentage and dosage, mold temperature and weight reduction were the key parameters controlling foam morphology. In the present study, all the samples displayed a skin-core structure (Figure 2).

The images displayed in Figure 2, referring to PETG samples, show the sections with the blade's trail in the upper portion of each section, while the skin thickness is revealed at the bottom of the section of each image. The bottom skin was used as the reference for the measurements and calculations. As a general pattern, the

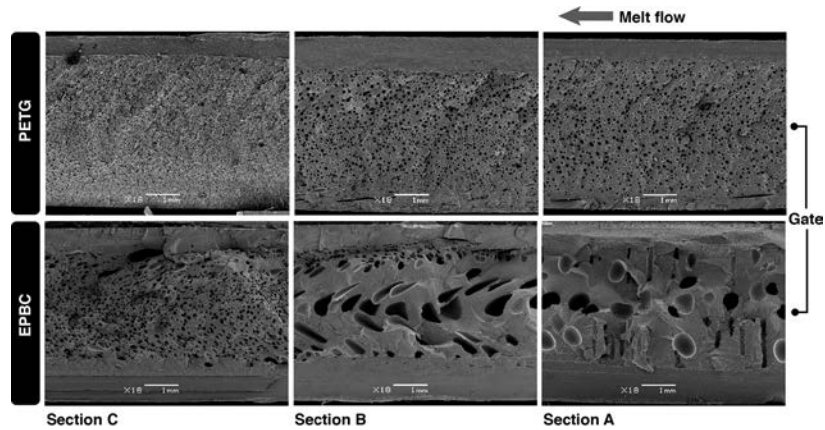


Figure 2. SEM images of PETG and EPBC foam samples.

skin showed no cells, but the core displayed a cellular morphology. The skin-core structure is produced when the polymer melt gets in contact with the colder mold surface, this is, the temperature difference between the melt and the mold causes a rapid cooling of the melt, increasing its viscosity, and as a consequence, restricting cell growth in this layer, and pushing the cell to the warmer region, which is the core. It can be observed that the skin thickness decreases in the melt flow direction, therefore having larger cores.

Regarding to cell size, the average cell diameter also decreases on the farthest section from the gate (zone C). Lee *et al.* [6] reported on the anisotropic nature of injection molded HDPE/talc structural foams. Although it was suggested that controlling melt and mold temperatures as well as injection flow rate will lead to uniform void fractions and foam morphologies, achieving microcellular structures was not reported.

In the case of EPBC specimens, cell size is comparatively larger than in PETG. It is also quite noticeable that the intermediate section (section B) exhibits a dramatically increased cell size and serious cell shape distortion due to the fountain flow of the melt in the middle, but it also exhibits smaller and less elongated cells close to the skin. Depending on the injection molding conditions, both the cells' shape and dimensions can be distorted. At higher injections speeds, the shear force can also deform the smaller cells close to the skin while the ones at the center can have smaller dimensions. This morphology could be attributed to the high temperatures developed inside the molded part at this section permitting cell expansion, while the thermal gradient difference due to the mold's cooler wall temperature inhibits cell growth near the skin. The sections closer to the gate (section A) display a different, but constant pattern. This section displays two kinds of cell shapes: a much less distorted near-spherical type and

a slender shaped void perpendicularly oriented to the melt flow. These two features constitute a general pattern among the studied processing conditions. While the spherical-shaped cell is very common and thus expected, the perpendicular void might be due to the crystalline phase. The forming crystals are known to be active nucleation sites in semi-crystalline polymers [7]. When the cell expansion takes place after the gate is closed and there is no shear force to distort or push (the polymer is static inside the mold for a residence time of 60 s) the "cell" grows or *flares* into the warmer zone with lower viscosity at the nucleation sites.

Effect of injection molding parameters

As injection speed changes, slight differences are observed in the EPBC core structure and the average cell size. The sections closer to the gate exhibit larger cores and thinner skins. There is no apparent correlation between cell density and core percentage. It should also be noted that sections closer to the gate exhibit lower density values. This is a sensible outcome since this is the section with less foam within the injection-moulded part. In this experiment, the effect of injection speed on apparent density is not clear. On the other hand, the effect on cell size is quite perceptible in sections closer to the gate. Even though, regardless of injection speed, cell size is more or less uniform at farthest sections from the gate, the cell size decreases in the other two sections closer to the gate. Slanted thin cells are observed in section B, as was previously pointed out. At a slower injection speed some large cells or voids gather on the back; as it gets higher, these larger voids seem to have flowed with the melt through the section. The inertia generated by the higher speed pushes the voids a little further towards the middle of the cavity. At 110 cm³/s voids seem to decrease in size. Section C exhibits the same pattern of slender voids and large deformed elliptical cells.

Table 2. Effect of shot volume on PETG foam morphology. $T_{mould}=10^{\circ}\text{C}$, $Inj_s=110\text{ cm}^3/\text{s}$.

| Shot size; cm^3 | Cross-section | Apparent density; g/cm^3 | Cell density; cell/cm^3 | Average cell diameter; μm | Core; (%) |
|-----------------------------|---------------|---|--|---|--------------|
| 47 | A | 1.008 | 3.04×10^6 | 59 | 79 |
| | B | 1.016 | 4.14×10^6 | 49 | 69 |
| | C | 0.993 | 5.23×10^6 | 27 | 81 |
| 50 | A | 1.070 | 1.39×10^5 | 88 | 64 |
| | B | 1.037 | 3.11×10^6 | 55 | 77 |
| | C | 1.040 | 1.28×10^7 | 24 | 85 |
| 55 | A | 1.123 | 1.31×10^4 | 189 | 65 |
| | B | 1.114 | 2.30×10^4 | 143 | 65 |
| | C | 1.124 | 1.60×10^5 | 85 | 79 |

It was observed that higher cell densities and larger cores were achieved by decreasing the shot volume; this is to say, by increasing the gas content in it (Table 2). It is also noticeable that cell size decreases likewise with a higher gas/polymer ratio. As it was observed in the previously analyzed condition, thicker skins and smaller cores are observed towards the end of the mold cavity. Even though the microcellular structures are located at the end of the mould cavity (section C), when using a lower shot volume of 47 cm^3 , sections B and A display cells comparatively smaller to those achieved with larger shot volumes at the same locations. Low shot volume has also led to more uniform morphologies in sections A and C, while section B exhibits distorted cell shapes due to the shear force of the melt as well as several vertical slender voids produced after the gate closing.

The effect of mold temperature on cell morphology of EPBC samples is not clear. While cell size is kept almost constant at the end of the cavity, sections B and A exhibit increasing cell size.

Thermal properties

Performed DMTA tests reveal that higher dynamic storage modulus values are associated with larger shot volume, which means an EPBC part with less foam has a similar behaviour to its solid counterpart. It should be pointed out that in this particular condition, samples extracted from the farthest sections from the gate (sections C) exhibit higher storage modulus values, which are the sections with homogeneous cell structures. Contrary to observations on amorphous polymers [6], skin thickness in this case does not decrease with the position along the mould flow. Due to the crystalline nature of EPBC, sections closer to the gate tend to have thinner skins because of the thermal gradient in the fountain flow, where the polymer is subjected to higher temperatures near the gate for a comparatively longer cooling period. In addition to the fact that skin thickness governs the mechanical response, the identified non-uniform cellular morphology, especially at sections closer to the gate, can also contribute to the drop of the storage modulus values in this zone.

DSC tests on EPBC specimens also show a difference of 5.8°C in T_m values. The lowest T_m values, 160.5°C , correspond to the highest mold temperature, highest injection speed and largest shot volume, resulting in an 87 J/g enthalpy and a high crystallinity degree of 40%. Higher mold temperature and injection speed led to heterogeneous crystal populations. Regardless of melt temperature change, the most notable crystallinity differences were obtained in very similar processing conditions.

Regarding to PETG samples, DSC and DMTA tests show that used processing conditions have a minor effect on T_g . The DMTA recorded T_g difference among all the processing conditions was of ca. 2.6°C while samples with a lower gas/polymer ratio, larger shot volume, exhibited lower T_g values (see Figure 3). It may be deduced from performed DMTA tests that the skin layer rules the mechanical behavior of PETG foams, because the differences observed on the cellular structure of the core are negligible. Nevertheless, some general trends may be extracted. The viscoelastic properties seem to be influenced by shot volume. This is, a less foamed PETG part has a similar behavior compared to its solid counterpart. Samples produced with higher shot volumes (with less gas content) in combination with a low mold temperature have thicker skins, a feature that dominates the mechanical behavior of the part. Storage modulus E' of foamed parts decreases when shot size decreases.

Concerning to $\tan \delta$ values, these are slightly higher in sections closer to the gate. These small differences could be attributed to the small ratio of N_2 dissolved in the polymer (0.26%). As Yoon and Cha [8] reported that higher quantities of SCF affect the polymer's thermal properties, in this case N_2 did not reach the saturation levels required to affect T_g . It is important to note that these observations were done on polymers exposed for long periods of time to SCF, CO_2 for that matter, in a batch process, while injection molding takes a few seconds to achieve gas mixing and diffusion in the polymer melt.

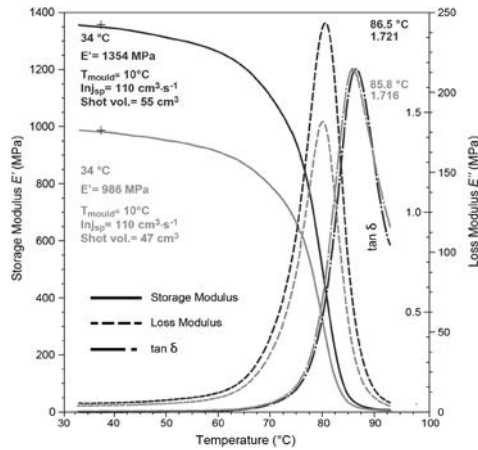


Figure 3. DMTA plots for opposite processing conditions of PETG specimens.

DMTA tests also reveal a minor effect of shot volume on T_g . The smaller the shot size, the smaller the T_g . On the other hand, it can be observed that injection speed has no effect on T_g .

Conclusions

In this study, experiments were conducted to investigate the effects of injection molding processing parameters to determine EPBC and PETG process window at a fixed temperature profile while varying three different processing parameters: mold temperature, injection speed and shot volume. It has been found that injection speed does not have a significant effect on foam morphology and its thermal-mechanical properties of the foam. Conversely, mold temperature and shot volume have a critical effect on foam morphology. It was also shown that samples obtained with thicker skin layers exhibit higher modulus values.

Regarding to the thermal properties of PETG, the gas saturation levels in the melt were too low to produce significant changes in the T_g . Using PETG, it was demonstrated that it is possible to achieve uniform microcellular foamed structures by optimizing injection molding parameters, while maximizing the gas/polymer ratio using a minimum quantity of nitrogen. Furthermore, it has been found that it is possible to obtain higher void fractions and lower densities at high mold temperatures.

In the case of EPBC, low shot volume produces high-density cellular structures and larger cores while lower mold temperatures maintain small sized cellular morphologies and display more uniform skin-core structures along the cavity's section. Though uniform foamed structures have been achieved, microcellular cell sizes have been accomplished at the cavity's end section. Although the conditions used in this experiment do not

display a clear trend in regards to the copolymer's crystallinity, the presence of voids perpendicular to the melt flow is associated to the crystalline phase. There is also no observed correlation between cell density and crystallinity index determined by DSC.

It was also observed that induced nucleation sites are associated with the copolymer's crystalline phase in high temperature conditions and larger cooling cycles. Though research on the influence of crystallinity in heterogeneous nucleation is at an early stage, further research will identify the mechanisms that trigger these phenomena.

Acknowledgments

The authors wish to thank the *Subdirección General de Proyectos del Ministerio de Educación y Ciencia* (Government of Spain) for the funding received through the MAT2009-14294 project. Jaime F. Gómez acknowledges *Universidad de Guadalajara* for the financial aid received through the PROMEP program.

References

1. V., Kumar and K. Nadella, Microcellular foams. In Eaves, D. (Ed.), *Handbook of polymer foams*, Rapra Technology Limited, Shawbury, Chapter 10, 243-267 (2004).
2. J., Xu, *Microcellular injection molding*, Wiley and Sons, New Jersey, Chapter 6, pp. 62-97 (2010).
3. M. Ll. Maspocho, J. Gámez-Pérez, E. Giménez, O.O Santana, A. Gordillo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2866-2878 (2004).
4. J.C. Viana, A.M. Cunha, N. Billon, *Polymer*, **43**, 4185-4196 (2002).
5. B., Monasse, J.M., Haudin, *Colloid Polym. Sci.*, 1985, **263**, 822
6. J.W., Lee, J., Wang, J.D., Yoon, C.B., Park, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 9457-9464 (2008).
7. J. Reignier, J., Tatibouët, R., Gendron, R., Batch, *Polymer*, **47**, 5012-5024 (2006).
8. J. D. Yoon, and S.W. Cha, *Polym. Test.*, **20**, 287-293 (2001).

Key Words: microcellular foams, thermal properties, foam morphology, crystallinity