

**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](http://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](http://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](http://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

# Preparación y caracterización de espumas multifuncionales a base de nanocompuestos de poliolefinas.

**Memoria realizada por:** Marcelo de Sousa Pais Antunes

**Dirigida por:** Profesor José Ignacio Velasco Perero

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por la Universidad  
Politécnica de Cataluña



UNIVERSITAT POLITÈCNICA  
DE CATALUNYA

**Departament de Ciència dels Materials i  
Enginyeria Metal·lúrgica**



Marcelo de Sousa Pais Antunes  
Terrassa, Julio de 2010



## **Agradecimientos.**

En primer lugar quisiera agradecer a mi director de tesis, José Ignacio Velasco, o simplemente Nacho, no sólo por sus consejos y apoyo durante este largo trayecto de más de 4 años, sino por todos los momentos pasados y cafés compartidos, por su energía e iniciativa.

En segundo lugar, agradecer al profesor Antonio Martínez y a la profesora Maria Lluïsa Maspoch, que me han posibilitado disponer de los equipos e instalaciones e iniciarme como investigador en el Centre Català del Plàstic (CCP) y posteriormente como docente en la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). A los demás profesores del CCP por su ayuda en mayor o menor medida durante la realización de esta tesis: Miguel, Orlando, David y Silvia, sin olvidarme de Tonigo.

A mis compañeros doctores o casi-doctores que han compartido conmigo en el CCP muchos malos momentos y espero que algún que otro no tan malo... o al menos un café, aunque lo más probable es que hayan sido varios: Laia (gracias por ser tan espontánea...), Mónica, Angélica, Julio, Tobias, Beto, Pau, Lígia y mis compañeros y hermanos de Palestina, Ahmad y Omar.

A todos los demás que pasaron por el CCP y que de alguna manera me han ayudado y aguantado mi pesadez y mal humor.

A los miembros de la delegación de Terrassa del departamento de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica por su ayuda y amabilidad, especialmente a Teresa y Josep.

A los profesores Miguel Ángel Rodríguez y José Antonio de Saja por sus consejos y por permitir que realizara una estancia en el laboratorio *CellMat* del departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid. Sin ellos una importante parte de los resultados presentados en la presente memoria no hubiera sido posible. Agradecer a mis compañeros de laboratorio y de despacho en Valladolid (no quiero decir nombres, no vaya a ser que me deje a alguien...), muy especialmente a Cristina por haberme hecho sentir como si estuviera en casa y a Eusebio por todos sus consejos e ideas.

Por ser mis mejores amigos y amigas en el CCP, más que agradecerles, cosa que haré individualmente, me gustaría dedicar una frase a cada una de las siguientes personas:



Vera – *De ti só posso dizer que se não fosse pelo Toni ...*

Edgar – Por ser auténtico y probablemente la mejor persona que he conocido nunca (me gustaría también agradecer a Mayra, no sólo por la portada de la tesis, sino sobre todo porque creo que mucho tiene que ver en que Edgar sea como es...).

José – Gracias por todos tus chistes, tanto los malos como los muy malos.

Angélica – Ah... mi “María” (chiste portugués... luego te lo comento)... ya compartiremos una botella de un buen vino portugués...

Annita – Gracias por aguantarme. Has demostrado una paciencia, un buen carácter y una simpatía diaria que creo que deberían servir de ejemplo a muchas personas y puede que llevarte directamente al “nirvana” (de paso incluyo también al “pastelero loco” Cesc – tu tranquilo, que normalmente la locura es compañera de la genialidad... ¿o es al revés?).

Alba – Por tu energía inagotable, por defender lo que piensas y seguir perseverando en cumplir tus sueños (espero de corazón que puedas cumplirlos...), sólo puedo decir que te tengo como ejemplo...

*Para finalizar acho que convém agradecer à minha família e amigos em Portugal (especialmente à “prima” Liliana e já agora ao seu cãozinho ...). Se não tivesse sido pelas viagens a Lisboa acho que estaria ainda bem pior do que estou...*

## **Resumen.**

En esta tesis doctoral se presenta la preparación y caracterización de espumas rígidas multifuncionales obtenidas a partir de compuestos y nanocompuestos en base polietileno (PE) y polipropileno (PP), indagando en la relación existente entre la espumación, la estructura y microestructura de las espumas y sus respectivas propiedades.

En primer lugar se realizó un análisis de la influencia de la espumación en la estructura de las espumas y respectivas propiedades. Se consideraron dos procesos de espumación: espumación química por compresión y espumación física por disolución de gas. En un ámbito más específico, se establecieron las condiciones y metodología para la preparación de espumas microcelulares de PP por un proceso de disolución de gas a elevada presión y espumación por control de la caída de presión. Se obtuvo una relación prácticamente lineal para estas espumas entre el módulo de almacenamiento y el producto del módulo del sólido por la densidad relativa de la espuma, demostrando la eficacia del proceso de espumación.

Se analizó la influencia de la densidad relativa y de la estructura celular y microestructura en las propiedades mecánicas y de transporte de las espumas. En ambos casos se consideraron modelos de predicción de las propiedades de las espumas, tratando de analizar la eficacia de la espumación en la mejora de las propiedades específicas. En lo que concierne a la conductividad térmica, se demostró que ésta resulta prácticamente independiente de la estructura celular de la espuma, siendo estimada como el producto de la conductividad del sólido por la densidad relativa.

En una segunda etapa se incorporaron distintos tipos de refuerzos funcionales a la matriz polimérica, en particular nanopartículas laminares de montmorillonita (MMT), nanofibras de carbono (CNF) y elevados porcentajes de hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ), y se procedió a su espumación, con el objetivo de extender el rango de propiedades y por ende de aplicaciones de las espumas. Se observó que la incorporación de refuerzos nanométricos al PP y PE resulta en un incremento de las propiedades mecánicas específicas de las espumas, fruto de un efecto combinado de nucleación de celdas por parte de los mismos y refuerzo de las paredes celulares. Consecuencia directa de su estructura celular más fina e isotrópica, las espumas de estos nanocompuestos

presentan un comportamiento mecánico más isotrópico que el observado en las espumas sin refuerzos.

La incorporación de ambos refuerzos nanométricos no afectó considerablemente a la conductividad de los sólidos y de las espumas. En el caso particular de las nanofibras de carbono, y aunque los sólidos presenten un valor constante de la conductividad independientemente de la concentración de CNF, se observa un incremento lineal de la conductividad en las espumas al incrementar el porcentaje de CNF, demostrando que la espumación contribuye a mejorar el mecanismo de transferencia térmica.

La espumación de compuestos muy cargados de PP con  $Mg(OH)_2$  posibilitó la obtención de espumas con una estructura celular tanto isotrópica y de reducido tamaño de celda, como espumas con celdas orientadas en la dirección del crecimiento, dependiendo de la composición y la densidad relativa. La anisotropía celular induce una orientación preferencial de las partículas de  $Mg(OH)_2$ , que a su vez afecta a la microestructura del polímero y a la conductividad térmica de las espumas, ésta última incrementándose en la dirección de crecimiento de la espuma.

Con las nanofibras de carbono se lograron importantes mejoras en la conductividad eléctrica, siendo que las espumas presentan valores inferiores de la concentración crítica de nanofibras para conducción comparativamente a los sólidos. Asimismo, se demostró que la estructura celular y microestructura del PP en las espumas con CNF afecta enormemente al comportamiento de conducción eléctrica. Así, una estructura celular altamente orientada en la dirección de crecimiento, conlleva a superiores valores de la conductividad eléctrica en esa dirección debido a una reorientación parcial de las nanofibras.

La incorporación de elevados porcentajes de  $Mg(OH)_2$  y posterior espumación resultó en espumas con propiedades mejoradas de resistencia al fuego, indicativas de una mayor auto-extinguibilidad en las espumas.

Por último, se ha tratado de aplicar una nueva técnica de expandometría óptica y respectiva metodología de análisis de imagen para el seguimiento del proceso de espumación química en compuestos poliolefinicos.

**Abstract.**

The aim of this research work was to prepare and characterize rigid multifunctional foams obtained from polyethylene (PE) and polypropylene (PP)-based composites and nanocomposites, investigating on the relations between foaming, structure and microstructure of the foams and their final properties.

First of all, we analyzed the influence of the foaming process on the foam structure and respective properties. Two foaming processes were considered: compression-moulding chemical foaming and gas dissolution physical foaming. More specifically, we established the conditions and methodology for preparing PP microcellular foams by means of a high-pressure gas dissolution process and later foaming by sudden pressure drop (pressure-quench method). We found an almost linear relation between the storage moduli of these foams and the product of the moduli of the solids and the relative density, demonstrating the effectiveness of this foaming process.

Besides, we analyzed the influence of the relative density, cellular structure and microstructure on the mechanical and transport properties of the foams. On both cases, we considered different models for predicting the properties of the foams, with the objective of correlating the efficiency of foaming in improving the specific properties.

Concerning thermal conductivity, its value was found to be almost independent of the foam's cellular structure, and could be estimated as the product of the conductivity of the solid and the relative density.

In a second stage of the thesis, different types of functional fillers were added to the polymer matrix, particularly montmorillonite nanoparticles (MMT), carbon nanofibres (CNF) and high amounts of magnesium hydroxide ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), and the materials were later foamed, with the objective of extending their range of properties and thus possible applications. The incorporation of nanometric-sized fillers to PP and PE resulted in an increase of the foams' specific mechanical properties, direct result of a combined effect of cell nucleation and cell wall reinforcement by the fillers. Due to their finer and more isotropic cellular structures, these nanocomposite foams displayed a more isotropic-like mechanical behaviour than their unfilled counterparts.

The incorporation of both nano-sized fillers did not considerably alter the thermal conductivity of both solids and foams. In the particular case of carbon nanofibres, and although solids presented a value of conductivity that was found to be

independent of the amount of nanofibres, we observed a linear increase in the foams with increasing the concentration of CNF, showing that foaming improves the efficiency of the thermal conduction mechanism.

From highly-filled  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -PP composites it was possible to prepare foams with an isotropic cellular structure with small cell sizes, as well as foams with cells highly elongated in the growth direction, depending on the composition and relative density. This cellular anisotropy induced a preferential  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  orientation, that in turn affected the polymer's microstructure and thermal conductivity of the foams, with conductivity increasing in the cell growth direction with increasing cell orientation.

Carbon nanofibres enabled to improve the electrical conductivity, with foams displaying lower CNF critical concentrations for electrical conduction than solids. Also, it was demonstrated that the cellular structure and microstructure of PP-CNF foams enormously affects their electrical conduction behaviour. A cellular structure highly-oriented in the direction of foam growth resulted in foams with higher electrical conductivities in said direction, due to a partial reorientation of the nanofibres perpendicular to the foam's surface.

The incorporation of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  to PP and later foaming improved the flame retardancy behaviour, with foams exhibiting a higher extinguishability than the respective solid composites.

Last but not least, a novel optical expandometry technique and respective image analysis methodology was developed to follow-up the evolution of the chemical foaming of polyolefinic composites.

# Índice

<b>Agradecimientos.</b> .....	iii
<b>Resumen.</b> .....	v
<b>Abstract.</b> .....	vii
<b>Índice.</b> .....	ix
<b>Abreviaturas y símbolos.</b> .....	xiii
<b>Capítulo 1: Introducción y conceptos básicos.</b> .....	1
1.1. Marco de la tesis y objetivos. ....	3
1.2. Estructura de la tesis. ....	9
1.3. Conceptos básicos de los materiales celulares. ....	17
1.4. Clasificación de las espumas. ....	20
1.5. Aplicaciones y mercado de las espumas. ....	24
1.6. Referencias. ....	30
<b>Capítulo 2: Estado del arte de las espumas poliolefinicas.</b> .....	35
2.1. Introducción. ....	37
2.2. Métodos de producción de espumas poliolefinicas. ....	37
2.3. Etapas de la espumación. ....	42
2.4. Procesos de espumación por lotes. ....	49
2.4.1. Espumación química por compresión. ....	50
2.4.2. Espumación física por disolución de gas. ....	63
2.5. Relaciones entre la estructura y las propiedades. ....	73
2.5.1. Análisis de la estructura celular durante la espumación. ....	80
2.5.2. Propiedades sensibles a la estructura celular. ....	83
2.6. Referencias. ....	92
<b>Capítulo 3: Materiales y técnicas de caracterización empleadas.</b> .....	103
3.1. Materias primas. ....	105
3.1.1. Agente espumante químico: azodicarbonamida. ....	108
3.1.2. Montmorillonita. ....	115
3.1.3. Hidróxido de magnesio. ....	118
3.1.4. Nanofibras de carbono. ....	122
3.2. Composición y preparación de los precursores sólidos. ....	125
3.2.1. Etapa de composición. ....	125
3.2.2. Precursores sólidos. ....	129
3.3. Técnicas de caracterización de los precursores sólidos. ....	131
3.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA/DSC). ....	131
3.3.2. Difracción de rayos-X (WAXS). ....	145
3.3.3. Determinación de la densidad y de la fracción de vacíos. ....	153
3.4. Espumación. ....	154
3.5. Referencias. ....	156
<b>Capítulo 4: Resultados.</b> .....	159
4.1. Espumas entrecruzadas de polietileno de baja densidad reforzado con nanopartículas de hectorita. ....	161
4.1.1. Justificación y objetivos. ....	163

4.1.2. Resumen del trabajo y conclusiones. ....	163
4.1.3. <i>Foaming behaviour and cellular structure of LDPE/hectorite nanocomposites.</i> .....	165
4.2. Espumas de polipropileno. ....	177
4.2.1. Justificación y objetivos. ....	179
4.2.1.1. Conductividad térmica. ....	181
4.2.1.2. El término de radiación. ....	184
4.2.1.3. El concepto de tortuosidad. ....	188
4.2.2. Resumen de los trabajos y conclusiones. ....	189
4.2.3. Artículos publicados. ....	195
4.2.3.1. <i>Heat transfer in polypropylene-based foams produced using different foaming processes.</i> .....	195
4.2.3.2. <i>Study of the influence of the pressure drop rate on the foaming behaviour and dynamic-mechanical properties of CO<sub>2</sub> dissolution microcellular polypropylene foams.</i> .....	203
4.3. Espumas de polipropileno reforzado con nanopartículas de montmorillonita. ....	223
4.3.1. Justificación y objetivos. ....	225
4.3.2. Resumen de los trabajos y conclusiones. ....	227
4.3.3. Artículos publicados. ....	233
4.3.3.1. <i>Study of the cellular structure heterogeneity and anisotropy of polypropylene and polypropylene nanocomposite foams.</i> .....	233
4.3.3.2. <i>Foaming behaviour, structure and properties of polypropylene nanocomposite foams.</i> .....	247
4.3.3.3. <i>Heat transfer of mineral-filled polypropylene foams.</i> .....	259
4.4. Espumas de polipropileno cargado con hidróxido de magnesio. ....	265
4.4.1. Justificación y objetivos. ....	267
4.4.2. Resumen de los trabajos y conclusiones. ....	268
4.4.3. Artículos publicados. ....	273
4.4.3.1. <i>Characterization of highly filled magnesium hydroxide-polypropylene composite foams.</i> .....	273
4.5. Espumas de polipropileno reforzado con nanofibras de carbono. ....	293
4.5.1. Justificación y objetivos. ....	295
4.5.2. Resumen de los trabajos y conclusiones. ....	296
4.5.3. Artículos publicados. ....	305
4.5.3.1. <i>Characterization of carbon nanofibre-reinforced polypropylene foams.</i> .....	305
4.5.3.2. <i>Thermal conductivity of carbon nanofibre-polypropylene composite foams.</i> .....	315
4.5.3.3. <i>Broad-band electrical conductivity of carbon nanofibre-reinforced polypropylene foams.</i> .....	321
4.6. El estudio <i>in-situ</i> de la espumabilidad de las formulaciones de base poliolefínica. ....	343
4.6.1. Justificación y objetivos. ....	345
4.6.2. Resumen del trabajo y conclusiones. ....	346
4.6.3. Resultados complementarios. ....	348

4.6.4. <i>A novel method to examine the foaming behaviour of thermoplastic foams.</i> .....	351
4.7. Referencias. ....	369
<b>Capítulo 5: Discusión, conclusiones y líneas futuras de investigación.</b> .....	371
5.1. Discusión general. ....	373
5.2. Conclusiones. ....	386
5.3. Líneas futuras de investigación. ....	389





## Abreviaturas y símbolos.

### ➤ *Latinas.*

AAGR – *Average Annual Growth Rate* (Crecimiento promedio anual)

ac – Corriente alterna

ADC – Azodicarbonamida

Al(OH)<sub>3</sub> – Hidróxido de aluminio (≡ Alúmina tri-hidratada, ATH)

AR – *Anisotropy Ratio* (Grado de anisotropía)

ATH – Alúmina tri-hidratada (≡ Hidróxido de aluminio, Al(OH)<sub>3</sub>)

CAD – *Crystal Anisotropy Degree*

CB – *Carbon Black* (Negro de carbono)

CBA – *Chemical Blowing Agent* (Agente espumante químico)

CFC – Clorofluorocarburos

CNF – Nanofibras de carbono

CNT – Nanotubos de carbono

CO – Monóxido de carbono

CO<sub>2</sub> – Dióxido de carbono

C<sub>p</sub> – Calor específico

CVD – *Chemical Vapour Deposition* (Deposición en fase de vapor)

D – Coeficiente de difusión (difusividad)

d<sub>001</sub> – Distancia interlaminar asociada al plano cristalino (001)

dc – Corriente continua

DCP – Peróxido de dicumilo

DMA – Análisis mecánico-dinámico

DMTA – Análisis térmico-mecánico-dinámico

DOP – Dioctilftalato

DRX – Difracción de rayos-X

DSC – Calorimetría diferencial de barrido

dTGA – 1ª derivada de temperatura de la curva de análisis termogravimétrico

E – Módulo elástico de la espuma

E\* – Módulo elástico complejo

E' – Módulo elástico de almacenamiento

E'<sub>esp.</sub> – Módulo elástico de almacenamiento específico

E'' – Módulo elástico de pérdidas

EMA – Copolímero de etileno metilacrilato

EMI – Interferencia electromagnética

Endo – Endotérmico

EPDM – *Ethylene Propylene Diene Monomer* (Copolímero elastomérico de etileno-propileno)

EPS – Poliestireno expandido

EPR – *Ethylene Propylene Random Copolymer* (Copolímero al azar de propileno-etileno)

ER – *Expansion Ratio* (Grado de expansión)

E<sub>s</sub> – Módulo elástico del sólido

EVA – Copolímero de etileno y acetato de vinilo

$f_s$  – Fracción de sólido en las aristas

FT-IR – *Fourier Transform Infrared* (Infrarrojo por Transformada de Fourier)

FWHM – *Full Width at Half Maximum* (Anchura a media altura del pico)

$g$  – Gravedad ( $9.81 \text{ m.s}^{-2}$ )

$Gr$  – Número de Grashof

$\text{H}_2$  – Hidrógeno gas

$\text{H}_2\text{O}$  – Agua

HCFC – Hidroclorofluorocarburos

HDPE – Polietileno de alta densidad

He – Helio

HRR – *Heat Release Rate* (Tasa de liberación de calor)

HT – Hidrotalcita

$I(\_ \_ \_)$  – Intensidad del plano cristalino ( $\_ \_ \_$ )

$k$  – Difusividad térmica

$k_B$  – Constante de Stefan-Boltzmann de radiación térmica ( $5.67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ )

$K_{e,\lambda}$  – Coeficiente de extinción

$K_p$  – Coeficiente de extinción del polímero sólido

$l_D$  – Longitud de difusión

LDPE – Polietileno de baja densidad

LLDPE – Polietileno lineal de baja densidad

$l_{mf}$  – Recorrido libre medio

LOI – *Limiting Oxygen Index* (Índice de oxígeno límite)

MDH – Magnesia di-hidratada ( $\equiv$  Hidróxido de magnesio,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )

MFI – Índice de fluidez gravimétrico

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  – Hidróxido de magnesio ( $\equiv$  Magnesia di-hidratada, MDH)

$\text{MgO}$  – Óxido de magnesio ( $\equiv$  Magnesia)

MMT – Montmorillonita

MWCNT – *Multi-Wall Carbon Nanotubes* (Nanotubos de carbono de pared múltiple)

$\text{N}_2$  – Nitrógeno gas

$N_{\text{het}}$  – Velocidad de nucleación heterogénea por unidad de volumen

$N_{\text{hom}}$  – Velocidad de nucleación homogénea por unidad de volumen

NRHB – *Non-Random Hydrogen Bonding* (modelo de fluidos supercríticos)

NVE – *Normalized Volumetric Expansion* (Expansión volumétrica normalizada)

$\text{O}_2$  – Oxígeno gas

oMMT – Montmorillonita organofilizada

$O_v$  – Contenido de celdas abiertas

$P$  – Presión

- $P_0$  – Presión de presurización (autoclave)  
 $P_c$  – Presión crítica  
 $P_{\text{desp.}}$  – Presión de despresurización (autoclave)  
 $P_f$  – Presión residual (autoclave)  
PAD – *Particle Anisotropy Degree*  
PBA – *Physical Blowing Agent* (Agente espumante físico)  
PC – Policarbonato  
PE – Polietileno  
PET – Polietiléntereftalato  
phr – *Parts per hundred of resin* (Partes por cien de polímero)  
PLA – Poli(ácido láctico)  
PP – Polipropileno  
PP-HMS – *High Melt Strength Polypropylene* (Polipropileno de alta resistencia en fundido)  
PP-g-MA – *Polypropylene-grafted-maleic anhydride* (Polipropileno injertado con anhídrido maleico)  
PO – *Polyolefin* (Poliolefina)  
PS – Poliestireno  
PU – Poliuretano  
PVC – Policloruro de vinilo
- $r$  – Radio de la celda
- SCF – *Supercritical Fluid* (Fluido supercrítico)  
SEM – Microscopía electrónica de barrido  
s-VGCF – *Submicron Vapour-Grown Carbon Fiber*  
SWCNT – *Single-Wall Carbon Nanotubes* (Nanotubos de carbono de pared única)
- $T$  – Tensión superficial o temperatura  
 $T_0$  – Temperatura de presurización (autoclave)  
 $T_c$  – Temperatura de cristalización o temperatura crítica  
 $T_d$  – Temperatura de descomposición térmica del espumante  
 $T_{\text{desp.}}$  – Temperatura de despresurización (autoclave)  
 $T_f$  – Temperatura de descomposición térmica del espumante  
 $T_g$  – Temperatura de transición vítrea  
 $T_m$  – Temperatura de fusión  
 $T_r$  – Temperatura de descomposición del agente de entrecruzamiento (temperatura de reticulación)  
 $T_\alpha$  – Temperatura de la transición  $\alpha$  (DMTA)
- $\tan\delta$  – Factor de pérdidas  
 $t_D$  – Tiempo de difusión del gas  
TEM – Microscopía electrónica de transmisión  
TGA – Análisis termogravimétrico  
TGA/DSC – Análisis termogravimétrico/Calorimetría diferencial de barrido  
TMA – Análisis térmico-mecánico  
TPS – *Transient Plane Source*
- u.a. – Unidades arbitrarias

$V$  – Volumen geométrico

$VD$  – *Vertical Direction* (Dirección vertical)

$V_{\text{gas}}$  – Fracción volumétrica de gas

$V_{\text{h}}$  – Fracción volumétrica de vacíos

$V_{\text{p}}$  – Volumen desplazado (picnometría) o fracción volumétrica de partículas

$V_{\text{s}}$  – Volumen ocupado por las celdas en la superficie (picnometría)

$V_{\text{sol}}$  – Fracción volumétrica de sólido

WAXS – *Wide Angle X-Ray Scattering*

WD – *Width Direction* (Dirección en anchura)

$w_{\text{p}}$  – Fracción en peso de partículas

XPE – Polietileno entrecruzado

XPS – Poliestireno extruído

ZnO – Óxido de zinc

$X_{\text{c}}$  – Porcentaje de cristalinidad

$\Delta G^*$  – Barrera energética para la nucleación celular

$\Delta H$  – Entalpía

$\Delta H_{\text{c}}$  – Entalpía de cristalización

$\Delta H_{\text{m}}$  – Entalpía de fusión

$\Delta H_{\text{m}}^0$  – Entalpía teórica del material 100% cristalino

$\Delta P$  – Caída de presión

$\Delta P/\Delta t$  – Velocidad de caída de presión

$\Delta T_0$  – Diferencia de temperatura a través de una celda

➤ *Griegas.*

$\Phi$  – Diámetro

$\Omega$  – Ohmio

$\alpha$  – Coeficiente lineal de expansión térmica

$\beta$  – Coeficiente volumétrico de expansión del gas

$\varepsilon$  – Deformación

$\delta$  – Espesor de pared celular (caracterización celular) o ángulo de fase (DMTA)

$\phi$  – Tamaño promedio de celda o concentración volumétrica

$\phi_{\text{c}}$  – Concentración volumétrica crítica ( $\equiv$  límite de percolación)

$\gamma$  – Tensión en la interfase polímero-gas

$\eta$  – Viscosidad del aire

$\nu$  – Frecuencia

$\nu_{\text{c}}$  – Frecuencia crítica

$\lambda$  – Longitud de onda o conductividad térmica

$\lambda_{\text{c}}$  – Conductividad térmica por convección

$\lambda_{\text{espuma}}$  – Conductividad térmica de la espuma

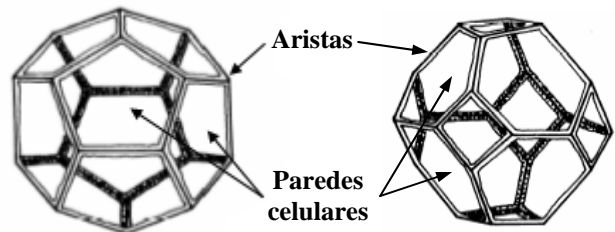
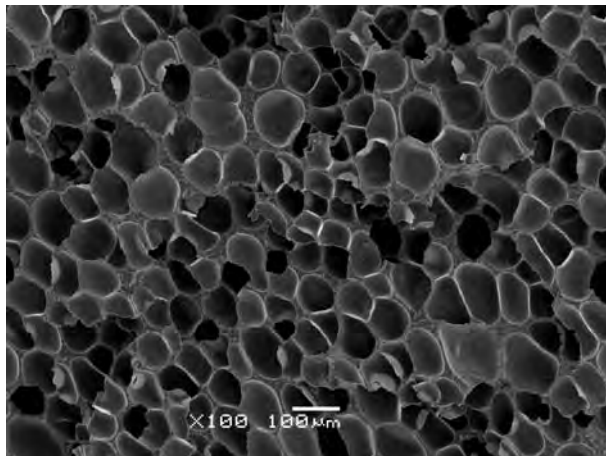
- $\lambda_g$  – Conductividad térmica por conducción a través de gas  
 $\lambda_r$  – Conductividad térmica por radiación  
 $\lambda_s$  – Conductividad térmica por conducción a través del sólido  
 $\theta$  – Ángulo de incidencia  
 $\rho$  – Densidad  
     $\rho$  – Densidad de la espuma  
     $\rho_c$  – Densidad del composite  
     $\rho_{gas}$  – Densidad del gas  
     $\rho_m$  – Densidad de la matriz polimérica  
     $\rho_p$  – Densidad de las partículas  
     $\rho_s$  – Densidad del sólido  
 $\sigma$  – Tensión, conductividad eléctrica o constante de Stefan-Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )  
     $\sigma_{ac}$  – Conductividad eléctrica en corriente alterna  
     $\sigma_{dc}$  – Conductividad eléctrica en corriente continua  
 $\tau$  – Tortuosidad

➤ *Unidades.*

- cm – Centímetro  
 $\text{cm}^3$  – Centímetro cúbico  
g – Gramo  
GPa – GigaPascal ( $10^9$  pascal)  
Hz – Hertz  
J – Joule  
kg – Quilogramo  
m – Metro  
 $\text{m}^2$  – Metro cuadrado  
 $\text{m}^3$  – Metro cúbico  
min – Minuto  
mW – Milivatios ( $10^{-3}$  vatios)  
nm – Nanómetro ( $10^{-9}$  metros)  
°C – Grado Celsius  
Pa – Pascal  
S – Siemens  
ton – Tonelada  
W – Vatio  
 $\mu\text{m}$  – Micrómetro ( $10^{-6}$  metros)  
 $\mu\text{S}$  – MicroSiemens ( $10^{-6}$  Siemens)

# Capítulo 1

## Introducción y conceptos básicos.







### 1.1. Marco de la tesis y objetivos.

Esta tesis, enmarcada en el programa de doctorado del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Politécnica de Cataluña y llevada a cabo en las instalaciones del Centro Catalán del Plástico (CCP), se centra en la preparación y caracterización de materiales celulares de base poliolefínica y, en particular, de distintos tipos de nanocompuestos espumados rígidos en base polietileno y polipropileno de densidad media-alta.

En lo que toca a los estudios realizados previamente en el CCP relacionados con la preparación y caracterización de materiales celulares poliméricos, cabe decir que esta es la primera tesis doctoral totalmente dedicada al tema en el ámbito del grupo, siendo sobre todo destacable la considerable experiencia previa adquirida en la preparación y caracterización de compuestos y nanocompuestos de matriz termoplástica.

Entre los trabajos iniciales se incluyen las tesis doctorales dedicadas al estudio de compuestos de matriz termoplástica, haciendo especial hincapié en el comportamiento mecánico y a fractura empleando talco [1-2], microesferas de vidrio [3-4] o hidróxidos de magnesio y aluminio [5], y el gran número de publicaciones derivadas [6-17].

En los últimos años el grupo ha tratado de extender su conocimiento al procesado y caracterización de nanocompuestos poliméricos. Ejemplo de ello son las tesis doctorales recientemente defendidas centradas en la preparación de nanocompuestos por el método de mezclado en fundido empleando arcillas laminares catiónicas de tipo montmorillonita (MMT) y/o hidróxidos dobles laminares de tipo hidrotalcita (HT) [18-20]. El número de publicaciones en revistas internacionales derivadas de estas tesis doctorales, así como otras relacionadas con el estudio de este tipo de nanocompuestos permite tener una idea de la evolución del trabajo de investigación llevado a cabo en este campo [21-32].

Si a la preparación de estos nanocompuestos y estudio de la influencia de la presencia de refuerzos nanométricos en el comportamiento mecánico, térmico y a fractura de los diversos polímeros analizados se considera el interés creciente en desarrollar nuevos materiales de base polimérica para aplicaciones de automoción y aeronáutica, donde la ligereza del material es de suma importancia, surgió como idea llevar este concepto un paso adelante tratando de introducir de forma controlada una

fracción importante de gas, esto es, espumar el material. Además, se aprovechó el conocimiento preliminar adquirido en la caracterización mecánica de espumas termoplásticas trabajando con el grupo de espumas poliméricas del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Valladolid (Grupo de Materiales Celulares, *CellMat*). Estos trabajos previos [33-35] se centraron en la caracterización mecánica de espumas termoplásticas, principalmente espumas poliolefínicas en base PE, empleando diferentes técnicas experimentales, en particular ensayos de compresión a bajas deformaciones, impacto por caída de dardo y ensayos mecánico-dinámicos, tratando de relacionar los resultados experimentales con la composición química, densidad y estructura celular de cada una de las espumas ensayadas y en última instancia con sus posibles aplicaciones.

En lo que toca a la etapa inicial de desarrollo de esta tesis doctoral cabe señalar como trabajo preliminar el proyecto final de carrera de la licenciatura de Ingeniería Química, titulado “Preparación y Caracterización de Espumas Poliolefínicas. Efectos de la Incorporación de Nanopartículas de Hectorita”. Este proyecto, con una duración aproximada de 6 meses, funcionó como una primera toma de contacto con el “mundo” de las espumas poliméricas, y en particular de preparación de distintos nanocompuestos poliméricos, espumación y análisis de las principales características de las espumas. Aunque sobre todo centrado en la preparación y caracterización de espumas de polietileno de baja densidad (LDPE) preparadas por un proceso de espumación química por compresión y posterior estudio de la incorporación de partículas nanométricas de hectorita, este trabajo consideró igualmente el estudio preliminar de la espumación tanto química por compresión como física por extrusión de materiales en base polipropileno (PP).

Considerando los pocos estudios dedicados a las espumas poliméricas y en particular, debido a su complejidad, a compuestos y/o nanocompuestos poliméricos espumados, se decidió extender el estudio inicial a la preparación y caracterización de diversas espumas en base PP, con el objetivo no sólo de conocer más en detalle estos materiales sino igualmente desarrollar otros nuevos con una combinación única de propiedades específicas, de cara sobre todo a aplicaciones de tipo estructural, por su media-alta densidad y características mecánicas del material base, para sectores como el de la automoción.

Haciendo un breve resumen de progresión de la tesis, cabe decir que inicialmente se contempló únicamente el estudio de la espumación por descomposición térmica de un espumante químico de materiales en base PP para producir espumas de densidad media-alta ( $\rho > 100 \text{ kg/m}^3$ ), tratando no sólo de extender el estudio previo realizado en LDPE pero igualmente aprovechando las ventajas mecánicas (superior resistencia y rigidez) del PP frente al PE, importantes sobre todo a densidades más elevadas.

En una etapa intermedia surgió la posibilidad de espumar los materiales empleando otros procesos, en particular procesos de espumación física, y, por tanto, analizar de forma más sistemática la posible influencia de las diferentes estructuras celulares desarrolladas en cada proceso de espumación en las propiedades finales de las espumas. Para ello influyó la adquisición por parte del CCP como parte de un proyecto de investigación con la empresa ULMA Construcción, S. Coop. de un autoclave especialmente adaptado para la espumación física en estado sólido/semi-sólido por disolución de gas a elevada presión. La presencia de este equipo, junto con la experiencia inicial adquirida en la espumación física por este proceso discontinuo, posibilitó la preparación de espumas microcelulares, esto es, espumas con tamaños de celda de dimensión micrométrica. Estos materiales celulares han ganado considerable interés e importancia en los últimos años, al considerarse que la generación de una estructura celular con tamaños de celda comparables a los defectos del material sólido puede conllevar a materiales más ligeros con propiedades mecánicas comparables a las del material sin espumar (propiedades específicas, esto es, relativas a la densidad del material, muy superiores).

Por último, conocida la influencia que pueden tener los distintos procesos de espumación (química/física) en las características finales del material (estructura y por ende propiedades), se consideró la posibilidad de extender aún más el rango de propiedades específicas de estos materiales, ya de por sí bastante más amplio con la optimización de las variables de espumación y espumación microcelular, por incorporación de refuerzos funcionales. Así, a las partículas laminares nanométricas de tipo MMT semejantes a las de hectorita empleadas en los nanocompuestos de LDPE, se consideraron otros dos refuerzos funcionales: hidróxido de magnesio, añadido en elevados porcentajes con el objetivo de mejorar las propiedades de resistencia al fuego

de las espumas, y nanofibras de carbono, adicionadas para incrementar las propiedades de transporte de las espumas (conductividades eléctrica y térmica). La incorporación de refuerzos funcionales de diferentes características en una misma matriz polimérica y posterior espumación resultó en la preparación de un amplio conjunto de espumas rígidas en base PP de densidad media-alta para las más variadas aplicaciones.

En esta última etapa experimental de la tesis cabe destacar el desarrollo de un nuevo método y metodología para estudiar *in-situ* la espumabilidad de materiales de matriz polimérica por expandometría óptica, esto es, por análisis de imagen del comportamiento de expansión y estabilización/colapso durante la espumación, como parte del trabajo de caracterización, sobre todo térmica, llevado a cabo en el laboratorio *CellMat* del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Valladolid. Una de las secciones de resultados incluida en la presente memoria explica en detalle las características del equipo, condiciones de ensayo y posterior análisis de imagen para el estudio de la expansión libre de diferentes formulaciones de base poliolefínica, de esta manera indagando en lo que sucede al material durante las distintas etapas del proceso de espumación, con el objetivo de analizar la influencia de factores como la reología del material, presencia de partículas o cantidad de espumante químico en el comportamiento de espumación del material.

Aunque son varios los objetivos de la presente tesis, estos se pueden sintetizar en un objetivo global: **conocer y estudiar la interrelación existente entre el proceso de composición y en particular el de espumación** (espumación química/física, parámetros de espumación, etc.), **la estructura resultante** (estructura celular y morfología de los compuestos y nanocompuestos) **y propiedades finales de espumas de base poliolefínica de cara a su uso en las más variadas aplicaciones.**

Desglosando este objetivo global en tres grandes bloques de objetivos parciales, el análisis del proceso de espumación y caracterización de las respectivas espumas, el resultado de incorporar segundas fases sólidas de dimensión micro o nanométrica y por último el análisis *in-situ* del proceso de espumación y optimización de formulaciones poliméricas para espumación, se considera el siguiente abanico de objetivos:

➤ **Análisis del proceso de espumación y caracterización de las espumas producidas.**

- Interés en preparar y caracterizar materiales espumados en base poliolefínica y cómo regular las propiedades de los mismos para las más variadas aplicaciones.
- En particular, tratar de aprovechar las ventajas del PP frente a otras poliolefinas como el PE preparando espumas rígidas de densidad media-alta pensadas para aplicaciones de tipo estructural.
- Conocimiento e influencia de los distintos métodos y técnicas de espumación en las propiedades finales de las espumas. Espumación química frente a espumación física.
- Optimización de formulaciones idóneas para la espumación de estos materiales.
- Relaciones procesado-estructura-propiedades, en particular el efecto de la espumación en la microestructura y morfología de los materiales (estructura celular, morfología de los compuestos y nanocompuestos) y cómo estos cambios afectan a las propiedades finales de las espumas.
- Análisis de la influencia del grado de expansión y microestructura del material en sus propiedades. Importancia e influencia de la estructura celular (tamaño de celda, anisotropía celular, etc.) en el comportamiento.
- Modelos de predicción de las propiedades de las espumas.

➤ **Incorporación de segundas fases sólidas micro o nanométricas.**

- Incorporación de segundas fases inorgánicas con el objetivo inicial de regular alguna(s) propiedad(es) del material: propiedades mecánicas, térmicas y de transporte (conducción térmica y eléctrica).
- Estudio de la influencia de incorporar estas segundas fases en la espumabilidad del material y características finales de la espuma (estructura celular)/influencia del proceso de espumación en la morfología final de los compuestos y nanocompuestos (distribución/dispersión y en ciertos casos intercalación/exfoliación). Sinergia entre el proceso de espumación y la presencia de refuerzos micro o nanométricos.
- Extensión del rango de propiedades y por ende de aplicaciones de los materiales no sólo por espumación sino igualmente por incorporación de segundas fases:

- Incorporación de una arcilla catiónica de dimensión nanométrica, la montmorillonita (MMT): propiedades mecánicas específicas/estabilidad térmica.
- Incorporación de elevados porcentajes de hidróxido de magnesio: resistencia al fuego.
- Incorporación de nanofibras de carbono: propiedades mecánicas específicas y conductividad eléctrica y térmica.

➤ **Análisis *in-situ* del proceso de espumación y optimización de formulaciones poliméricas para espumación.**

- Empleo de una nueva técnica de visualización óptica y metodología de análisis de imagen (expandometría óptica) para el estudio de la espumabilidad y optimización de formulaciones poliméricas para espumación.

Aunque claramente más enfocada en la relación existente entre los distintos procesos de espumación, estructura resultante y respectivas propiedades, se tiene presente en todo momento la(s) posible(s) aplicación(es) de las espumas cuando se introduce algún cambio, como la incorporación de refuerzos funcionales o la espumación con el objetivo de producir una estructura celular con unas determinadas características, como en el caso de las espumas microcelulares. Así, aunque la incorporación de pequeños porcentajes de partículas laminares nanométricas de MMT fue más pensada para el estudio de la sinergia existente entre su influencia en la espumación y posibles mejoras en la morfología de los nanocompuestos inducidas por el proceso de espumación, tanto en el caso del hidróxido de magnesio como de las nanofibras de carbono sí que se tuvo presente inicialmente su posible utilidad de cara a extender el rango de aplicaciones de las espumas, en el caso del hidróxido para aplicaciones donde se requieran que los materiales presenten un comportamiento ignífugo (por ejemplo en el sector de la construcción, como núcleos espumados de paneles sándwich estructurales), y en el caso de las nanofibras para aplicaciones donde la conducción eléctrica pueda ser importante, como en automoción (piezas ligeras rígidas para aplicaciones de disipación o pintado electrostático).

## 1.2. Estructura de la tesis.

La presente memoria se encuentra estructurada en la modalidad designada de compendio de artículos. En esta modalidad se presenta un conjunto de publicaciones en revistas internacionales, preferentemente ya publicadas, aunque algunas se encuentren en proceso de publicación o de envío (véase tabla 1.1), directamente relacionadas con el trabajo de tesis doctoral desarrollado en estos últimos 4 años y medio. Entre las principales ventajas que nos llevó a decantarnos por este formato de tesis se encuentra el hecho de aprovechar todo el trabajo realizado en la publicación y consecución de las diversas publicaciones, facilitando la redacción de la memoria, sobre todo en lo que toca al capítulo de resultados experimentales y respectiva discusión.

A las publicaciones indexadas se ha añadido una parte inicial de revisión de conceptos básicos relacionados con los materiales celulares y considerados esenciales para la discusión de los resultados, un segundo capítulo designado “Estado del arte de las espumas poliolefinicas”, donde se explican los principales procesos de producción de estos materiales y en particular los dos grandes procesos de espumación empleados: espumación química por compresión y espumación física por disolución de gas, así como sus particularidades y estado del arte, a su vez subdividido en estudio del proceso de espumación y la relación existente entre la estructura y las propiedades; un capítulo dedicado a la caracterización preliminar de las materias primas empleadas en las distintas formulaciones, preparación de los materiales y precursores sólidos de las espumas; y, por último, un capítulo de discusión general de los resultados, conclusiones y líneas futuras a seguir.

Como se indicó anteriormente, los resultados experimentales aparecen como compendio de artículos, a su vez agrupados por tipo de material analizado: espumas de polietileno de baja densidad reforzado con nanopartículas de hectorita, espumas de polipropileno, espumas de polipropileno reforzado con nanopartículas de montmorillonita, espumas de polipropileno cargado con hidróxido de magnesio y espumas de polipropileno reforzado con nanofibras de carbono, además de una última sección dedicada a la puesta a punto de un método y respectiva metodología para el estudio *in-situ* de la espumación libre de poliolefinas. En esta última sección de resultados se ha optado por presentar en formato de artículo a enviar los principales resultados, y se ha incluido un subapartado de resultados complementarios que debido a

la falta de tiempo aún se encuentran en fase de redacción para futura publicación. Previamente a cada artículo o conjunto de artículos se presenta la justificación y principales objetivos de los mismos, y un resumen con los principales resultados y conclusiones.

A título de resumen se presentan a continuación los capítulos incluidos en la presente memoria:

- **Capítulo 1: Introducción y conceptos básicos.** En este primer capítulo se considera el marco de la tesis dentro del ámbito de la investigación llevada a cabo en el Centro Catalán del Plástico y los principales objetivos de la misma, así como un resumen de la estructura seguida (compendio de artículos), sintetizando en forma de tablas las publicaciones incluidas y asociadas a cada sección de resultados. Además, se presentan y definen los principales conceptos comúnmente empleados para describir tanto las características como el comportamiento de las espumas poliméricas y sus principales aplicaciones y mercado.
- **Capítulo 2: Estado del arte de las espumas poliolefinicas.** Este capítulo contempla los principales procesos de producción de las espumas poliolefinicas y en particular las principales características de los dos grandes procesos de espumación empleados: espumación química por compresión y espumación física por disolución de gas, así como una revisión del estado del arte de ambos procesos en lo que toca al proceso de espumación y las relaciones existentes entre la estructura y las propiedades.
- **Capítulo 3: Materiales y técnicas de caracterización empleadas.** En este capítulo se resumen las principales características de las materias primas y respectivos precursores sólidos empleados para la producción de las diversas espumas poliolefinicas.
- **Capítulo 4: Resultados.** Debido al elevado número de materiales preparados y caracterizados, se ha optado por estructurar este capítulo de resultados experimentales en secciones según el tipo de material, indexando a cada una de ellas las publicaciones consideradas pertinentes de cara a un mejor entendimiento del trabajo llevado a cabo.



**4.1. Espumas de polietileno de baja densidad reforzado con nanopartículas de hectorita.** En esta primera sección de resultados experimentales se incluye una publicación relacionada con el estudio de la espumación y caracterización de la estructura celular y de las características cristalinas y morfológicas de espumas de LDPE sin y con nanopartículas de hectorita en su formulación. Esta sección ha sido enfocada como una etapa previa de conocimiento del proceso de espumación química por compresión y del efecto de la incorporación de refuerzos nanométricos en las características finales de las espumas de cara al posterior estudio de las espumas multifuncionales en base PP.

**4.2. Espumas de polipropileno.** En esta primera sección dedicada a las espumas de PP se incluyen las publicaciones relacionadas con la preparación y caracterización de estas espumas. En particular se consideran tres grupos de artículos: una primera parte de preparación y caracterización básica (grados de expansión, contenido de celdas abiertas y parámetros de la estructura celular), representada por 1 artículo incluido en la sección 4.3; una segunda de análisis de la conductividad térmica (1 artículo); y un último artículo de preparación y caracterización mecánico-dinámica de espumas microcelulares. Hay que considerar que debido al interés en comparar las características y propiedades de las espumas sin y con partículas, los comentarios realizados en esta sección referentes a la preparación y caracterización básica de estos materiales hacen referencia a un artículo que se ha decidido incluir en la sección 4.3.

**4.3. Espumas de polipropileno reforzado con nanopartículas de montmorillonita.** Esta sección agrupa las publicaciones relacionadas con la preparación y caracterización de nanocompuestos espumados de PP-MMT, con particular énfasis en la sinergia existente entre el proceso de espumación y la presencia de las nanopartículas para la obtención de nanocompuestos espumados. Debido a que muchos de los resultados de estas espumas son presentados en conjunto con las respectivas espumas sin nanopartículas (sección 4.2), la discusión de gran parte de ellos, sobre todo en lo que toca a su preparación y caracterización de la estructura celular, se hace en simultáneo con las espumas de PP analizadas en la sección anterior, consideradas como espumas de referencia. En lo que toca al estudio de la conductividad térmica, se adjunta un artículo

donde aparecen los principales resultados de conductividad térmica de las espumas de PP con MMT y de las espumas de PP sin refuerzos de similar grado de expansión (junto con el análisis de la conductividad térmica de las espumas de PP cargado con hidróxido de magnesio analizadas detenidamente en la sección 4.4). Asimismo se incluye una última publicación donde se sintetizan las principales características de preparación, estructura y propiedades de estos nanocompuestos espumados.

**4.4. Espumas de polipropileno cargado con hidróxido de magnesio.** Las principales publicaciones dedicadas en primer lugar a la preparación y caracterización de materiales compuestos de PP con elevados porcentajes de  $Mg(OH)_2$  y posterior espumación y análisis de las estructuras celulares y propiedades resultantes son presentadas en esta sección. En particular se adjunta una publicación, centrada en la preparación, caracterización de la estructura celular y características cristalinas de la matriz polimérica, propiedades mecánico-dinámicas y de combustibilidad de las espumas, y se hace referencia a una segunda incluida en la sección anterior y dedicada al estudio de la conductividad térmica, con particular énfasis en la anisotropía térmica.

**4.5. Espumas de polipropileno reforzado con nanofibras de carbono.** En esta sección de resultados se consideran las publicaciones en revistas internacionales que tratan el estudio de las espumas en base PP reforzadas con nanofibras conductoras de carbono. En una primera publicación se considera su preparación, análisis de la estructura celular y caracterización de las propiedades mecánico-dinámicas y una primera aproximación a las posibilidades de conducción eléctrica por la presencia de las nanofibras; un segundo artículo contempla el comportamiento de conducción térmica de estos nanocompuestos celulares. Sorprendentemente, y como se verá posteriormente, la conductividad térmica de las espumas con nanofibras resultó prácticamente independiente de la cantidad de nanofibras, por oposición a la conductividad eléctrica. En un último artículo se presenta un estudio exhaustivo de la conducción eléctrica de estos materiales, extendiéndose el análisis a más porcentajes de nanofibras y a un rango más amplio de frecuencias.

#### 4.6. Estudio *in-situ* de la espumabilidad de las formulaciones de base poliolefínica.

Debido a las particularidades de esta sección de resultados, que se centra más en el desarrollo de una nueva técnica, designada expandometría óptica, y metodología para el estudio *in-situ* de la espumación libre de diferentes formulaciones de base poliolefínica, ambas puestas a punto en el laboratorio *CellMat* del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Valladolid, se ha decidido incluir los principales resultados en formato de artículo a enviar como un capítulo por separado. Junto con estos se incluyen las curvas de expandometría obtenidas posteriormente para materiales con partículas nanométricas, en particular MMT y CNF, comparándose los resultados con las curvas de los materiales sin refuerzos.

- **Capítulo 5: Discusión, conclusiones y líneas futuras de investigación.** En este capítulo final se presenta una discusión general de los resultados, las principales conclusiones derivadas de las diversas publicaciones consideradas y futuras líneas de investigación.



Figura 1.1. Foto con algunas de las espumas multifuncionales de polipropileno preparadas.

En las siguientes tablas se presentan los artículos incluidos en la presente memoria (tabla 1.1) y su relación y relevancia con las diversas secciones de resultados, así como las comunicaciones en congresos internacionales (tabla 1.2), siendo que

muchas de estas resultaron posteriormente en algunos de los artículos y resultados presentados en la tabla 1.1. Tanto las publicaciones como las comunicaciones se encuentran ordenadas por fecha de publicación o aceptación/envío.

Tabla 1.1. Publicaciones en revistas internacionales incluidas en la memoria de tesis.

<b>Publicaciones en revistas internacionales</b>	<b>Sección de resultados</b>
<b>Autores:</b> J.I. Velasco, M. Antunes, O. Ayyad, J.M. López-Cuesta, P. Gaudon, C. Saiz-Arroyo, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja <b>Título:</b> Foaming behaviour and cellular structure of LDPE/hectorite nanocomposites <b>Revista:</b> Polymer, 48, 2098-2108 (2007)	Sección 4.1
<b>Autores:</b> M. Antunes, J.I. Velasco, V. Realinho, E. Solórzano <b>Título:</b> Study of the cellular structure heterogeneity and anisotropy of polypropylene and polypropylene nanocomposite foams <b>Revista:</b> Polymer Engineering and Science, 49, 2400-2413 (2009)	Sección 4.2 Sección 4.3
<b>Autores:</b> M. Antunes, J.I. Velasco, V. Realinho, A.B. Martínez, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja <b>Título:</b> Heat transfer in polypropylene-based foams produced using different foaming processes <b>Revista:</b> Advanced Engineering Materials, 11, 811-817 (2009)	Sección 4.2
<b>Autores:</b> M. Antunes, J.I. Velasco, V. Realinho, D. Arencón <b>Título:</b> Characterization of carbon nanofibre-reinforced polypropylene foams <b>Revista:</b> Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 10, 1241-1250 (2010)	Sección 4.5
<b>Autores:</b> M. Antunes, V. Realinho, A.B. Martínez, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.I. Velasco <b>Título:</b> Heat transfer of mineral-filled polypropylene foams <b>Revista:</b> Defect and Diffusion Forum, 297-301, 990-995 (2010)	Sección 4.3 Sección 4.4
<b>Autores:</b> M. Antunes, V. Realinho, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, J.I. Velasco <b>Título:</b> Thermal conductivity of carbon nanofibre-polypropylene composite foams <b>Revista:</b> Defect and Diffusion Forum, 297-301, 996-1001 (2010)	Sección 4.5
<b>Autores:</b> M. Antunes, V. Realinho, J.I. Velasco <b>Título:</b> Foaming behaviour, structure and properties of polypropylene nanocomposite foams <b>Revista:</b> Journal of Nanomaterials (2010, doi:10.1155/2010/306384)	Sección 4.3 Sección 4.5
<b>Autores:</b> M. Antunes, L. Haurie, J.I. Velasco <b>Título:</b> Characterization of highly filled magnesium hydroxide-polypropylene composite foams <b>Revista:</b> Journal of Cellular Plastics (2010, doi:10.1177/0021955X10370186)	Sección 4.4
<b>Autores:</b> M. Antunes, V. Realinho, J.I. Velasco <b>Título:</b> Study of the influence of the pressure drop rate on the foaming behaviour and dynamic-mechanical properties of CO <sub>2</sub> dissolution microcellular polypropylene foams <b>Revista:</b> Journal of Cellular Plastics (2010, aceptado)	Sección 4.2
<b>Autores:</b> M. Antunes, M. Mudarra, J.I. Velasco <b>Título:</b> Broad-band electrical conductivity of carbon nanofibre-reinforced polypropylene foams <b>Revista:</b> Carbon (2010, aceptado)	Sección 4.5

Cabe resaltar que en la sección de resultados 4.6 (“Estudio *in-situ* de la espumabilidad de las formulaciones de base poliolefinica”), se ha optado por presentar

parte de los resultados en formato de publicación a enviar, bajo el título de *A novel method to examine the foaming behaviour of thermoplastic foams*.

Tabla 1.2. Comunicaciones en congresos internacionales.

Comunicaciones en congresos internacionales	Sección de resultados
<p><b>Autores:</b> M. Antunes, J.I. Velasco, V. Realinho, A.B. Martínez, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, J.A.  <b>Título:</b> Heat transfer in polypropylene-based foams produced using different foaming processes  <b>Congreso:</b> 4<sup>th</sup> International Conference on Diffusion in Solids and Liquids. Special session on Heat Transfer in Cellular and Composite Materials, Barcelona, España, 2008  <b>Tipo de ponencia:</b> Oral</p>	*
<p><b>Autores:</b> V. Realinho, J.I. Velasco, M. Antunes, D. Arencón, A.B. Martínez  <b>Título:</b> Fracture toughness of clay/PMMA nanocomposites  <b>Congreso:</b> 5<sup>th</sup> International Conference on Fracture of Polymers, Composites and Adhesives, Les Diablerets, Suiza, 2008  <b>Tipo de ponencia:</b> Poster</p>	
<p><b>Autores:</b> M. Antunes, J.I. Velasco, D. Arencón, A.B. Martínez  <b>Título:</b> Characterization of carbon nanofibre-reinforced polypropylene foams  <b>Congreso:</b> 3<sup>rd</sup> International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, Barcelona, España, 2008  <b>Tipo de ponencia:</b> Oral</p>	**
<p><b>Autores:</b> M. Antunes, J.I. Velasco, L. Haurie  <b>Título:</b> Characterization of flame retardant polypropylene-magnesium hydroxide composite foams  <b>Congreso:</b> Eurofillers 2009 – From Macro to Nanofillers for Structural and Functional Polymer Materials, Alessandria, Italia, 2009  <b>Tipo de ponencia:</b> Oral</p>	
<p><b>Autores:</b> M. Antunes, V. Realinho, A.B. Martínez, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.I. Velasco  <b>Título:</b> Heat transfer of mineral-filled polypropylene foams  <b>Congreso:</b> 5<sup>th</sup> Internacional Conference on Diffusion in Solids and Liquids. Special session on Heat Transfer in Cellular and Composite Materials, Roma, Italia, 2009  <b>Tipo de ponencia:</b> Oral</p>	***
<p><b>Autores:</b> M. Antunes, V. Realinho, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, J.I. Velasco  <b>Título:</b> Thermal conductivity of carbon nanofibre-polypropylene composite foams  <b>Congreso:</b> 5<sup>th</sup> Internacional Conference on Diffusion in Solids and Liquids. Special session on heat transfer in cellular and composite, Roma, Italia, 2009  <b>Tipo de ponencia:</b> Poster</p>	***
<p><b>Autores:</b> M. Antunes, D. Arencón, V. Realinho, J.I. Velasco  <b>Título:</b> Microstructure anisotropy in polyolefin flexible foams  <b>Congreso:</b> 5<sup>th</sup> EEIGM / AMASE International Conference on Advanced Materials Research, Nancy, Francia, 2009  <b>Tipo de ponencia:</b> Poster</p>	****

\* Trabajo seleccionado para publicación en un número especial de la revista *Adv. Eng. Mater.* (tabla 1.1).

\*\* Trabajo seleccionado para publicación en un número especial de la revista *J. Nanosci. Nanotech.* (tabla 1.1).

\*\*\* Trabajos seleccionados para publicación en un número especial de la revista *Def. Diff. Forum* (tabla 1.1).

\*\*\*\* Trabajo seleccionado para publicación en un número especial de *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.* (tabla 1.3).

Dentro del marco del grupo de investigación se elaboraron otros artículos que, aunque no incluidos en la presente memoria, permiten tener una idea del trabajo desarrollado en estos 4 años y medio, tanto en campos como la preparación y caracterización de nanocompuestos, como el comportamiento a fractura de materiales compuestos de matriz polimérica. Estos artículos, publicados en revistas internacionales, son recogidos en la siguiente tabla:

Tabla 1.3. Otras publicaciones en revistas internacionales.

<b>Otras publicaciones en revistas internacionales</b>
<p><b>Autores:</b> J.I. Velasco, M. Ardanuy, V. Realinho, M. Antunes, A.I. Fernández, J. González Peña, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja  <b>Título:</b> Polypropylene/Clay Nanocomposites: Combined effects of clay treatment and compatibilizer polymers on the structure and properties  <b>Revista:</b> Journal of Applied Polymer Science, 102, 1213-1223 (2006)</p>
<p><b>Autores:</b> D. Arencón, J.I. Velasco, V. Realinho, M. Antunes, M.Ll. Maspoch  <b>Título:</b> Essential work of fracture analysis of glass microsphere-filled polypropylene and polypropylene/poly (ethylene terephthalate-co-isophthalate) blend-matrix composites  <b>Revista:</b> Polymer Testing, 26, 761-769 (2007)</p>
<p><b>Autores:</b> J.I. Velasco, M. Antunes, O. Ayyad, C. Saiz-Arroyo, M.A. Rodríguez- Pérez, F. Hidalgo, J.A. de Saja  <b>Título:</b> Foams Based on Low Density Polyethylene/Hectorite Nanocomposites: Thermal Stability and Thermomechanical Properties  <b>Revista:</b> Journal of Applied Polymer Science, 105, 1658-1667 (2007)</p>
<p><b>Autores:</b> V. Realinho, M. Antunes, A.I. Fernández, J.I. Velasco  <b>Título:</b> Effect of a dodecylsulfate-modified magnesium-aluminum layered double hydroxide on the morphology and fracture of polystyrene and poly(styrene-co-acrylonitrile) composites  <b>Revista:</b> Journal of Applied Polymer Science, 111, 2574-2583 (2009)</p>
<p><b>Autores:</b> A.I. Fernández, L. Haurie, J. Formosa, J.M. Chimenos, M. Antunes, J.I. Velasco  <b>Título:</b> Characterization of poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) filled with low grade magnesium hydroxide  <b>Revista:</b> Polymer Degradation and Stability, 94, 57-60 (2009)</p>
<p><b>Autores:</b> M. Antunes, D. Arencón, V. Realinho, J.I. Velasco  <b>Título:</b> Microstructure anisotropy in polyolefin flexible foams  <b>Revista:</b> IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 5, 1-11 (2009)</p>
<p><b>Autores:</b> V. Realinho, J.I. Velasco, M. Antunes, M. Sánchez-Soto, M.Ll. Maspoch  <b>Título:</b> Characterization of highly oriented organoclay/poly(methyl methacrylate) moulded nanocomposites  <b>Revista:</b> Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 10, 1304-1312 (2010)</p>
<p><b>Autores:</b> M. Ardanuy, J.I. Velasco, M. Antunes, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja  <b>Título:</b> Structure and Properties of Polypropylene/Hydrotalcite Nanocomposites  <b>Revista:</b> Polymer Composites, 31, 870-878 (2010)</p>

Además de los artículos publicados en revistas internacionales especializadas considerados relevantes pero no incluidos en la presente memoria, cabe destacar otras publicaciones derivadas del trabajo desarrollado, como solicitudes de patentes (PCT) o capítulos de libros, presentadas de forma resumida en la siguiente tabla:

Tabla 1.4. Patentes y capítulos de libros realizados durante el periodo de tesis.

Otras publicaciones
Patentes
<p><b>Autores:</b> A. Fabián, M. Antunes, J.I. Velasco  <b>Título:</b> Composition, method and unit for the continuous production of a foamed polymer sheet and resulting sheet  <b>Nº de solicitud de patente:</b> PCT/ES2008/000415  <b>Fecha de prioridad:</b> 07/06/2007  <b>Entidad titular:</b> ULMA C. y E., S. Coop.</p>
<p><b>Autores:</b> A. Fabián, M. Antunes, J.I. Velasco  <b>Título:</b> Composition, method and instalation for continuous production of a foam sheet of polymeric nature and sheet thus produced  <b>Nº de solicitud de patente:</b> PCT/ES2007/000334  <b>Fecha de prioridad:</b> 07/06/2007  <b>Entidad titular:</b> ULMA C. y E., S. Coop.</p>
<p><b>Autores:</b> A. Fabián, M. Antunes, J.I. Velasco  <b>Título:</b> Method and unit for producing rigid, recyclable polymer sandwich panels, without the use of adhesives, and resulting panel  <b>Nº de solicitud de patente:</b> PCT/ES2008/000516  <b>Fecha de prioridad:</b> 27/07/2007  <b>Entidad titular:</b> ULMA C. y E., S. Coop.</p>
<p><b>Autores:</b> A. Fabián, M. Antunes, J.I. Velasco  <b>Título:</b> Method and unit for producing polymer sandwich panels and resulting panel  <b>Nº de solicitud de patente:</b> PCT/ES2007/000464  <b>Fecha de prioridad:</b> 27/07/2007  <b>Entidad titular:</b> ULMA C. y E., S. Coop.</p>
Capítulos de libros
<p><b>Autores:</b> M. Antunes, J.I. Velasco, M.A. Rodríguez-Pérez, E. Solórzano  <b>Título del capítulo:</b> Heat transfer in polyolefin foams  <b>Título del libro:</b> Heat transfer in multi-phase materials  <b>Editorial:</b> Springer  <b>Fecha:</b> A ser publicado en Junio de 2010 (ISBN: 978-3-642-04402-1)</p>
<p><b>Autores:</b> D. Arencón, M. Antunes, J.I. Velasco  <b>Título del capítulo:</b> Essential Work of Fracture (EWF): A Useful Tool for the Fracture Toughness Characterization of Particulate Polyolefin Composites  <b>Título del libro:</b> Advances in Mechanics Research. Volume 1  <b>Editorial:</b> Nova Science Publishers, Inc.  <b>Fecha:</b> A ser publicado en 2010 (ISBN: 978-1-61728-109-9)</p>

### 1.3. Conceptos básicos de los materiales celulares.

Un material celular puede ser definido como un material multifásico que consta de al menos dos fases, en particular un gas dispersado en una matriz sólida continua. En el caso de que esta última sea polimérica al material se le conoce como material celular polimérico. En casi todos los ámbitos se emplea como sinónimo de material celular el concepto de espuma. Aunque por definición este último haga referencia a materiales con densidades inferiores a  $100 \text{ kg/m}^3$ , en la presente memoria se emplearán ambos términos de forma indistinta.

Entre los parámetros más importantes que determinan tanto las propiedades físicas como de transporte de estos materiales caben destacar su composición química, naturaleza y morfología del material base, la densidad, el tipo de gas dispersado y características celulares básicas, como pueden ser el tipo de porosidad (estructura de celda cerrada, en que el gas se encuentra atrapado en el interior de las celdas, parcial o totalmente interconectada o abierta, esta última caracterizándose por la circulación libre del gas por todo el material – véase fig. 1.2), tamaño promedio ( $\phi$ ) y distribución de tamaños de celda, espesor de pared celular ( $\delta$ ) y respectiva distribución, fracción de sólido en las aristas ( $f_s$ ) y geometría y forma de las celdas, que en muchas ocasiones se determinan de forma indirecta a través de parámetros que tienen en cuenta la anisotropía celular [36]. Estos parámetros se relacionan de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\phi(1-f_s)\frac{\rho}{\rho_s} = C\delta, \quad (1.1)$$

donde  $C$  es una constante que tiene en cuenta la geometría y forma de las celdas, tomando un valor de 3.46 para una geometría de tipo dodecaedro pentagonal [37] y 3.35 para tetracaidecaedros [38].

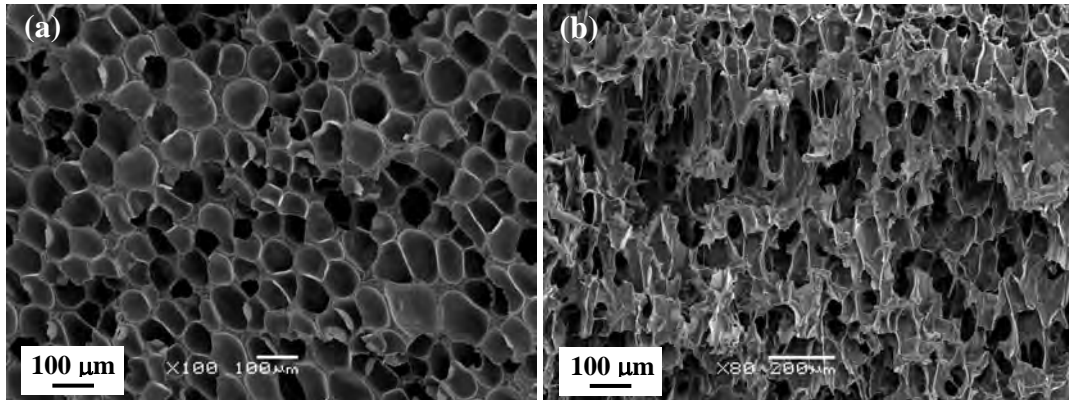


Figura 1.2. Micrografías de una espuma poliolefínica de (a) celda cerrada y de (b) celda abierta.

Cabe decir que de entre estos parámetros de caracterización celular, la densidad, el tipo de porosidad y el tamaño de celda permiten definir en una primera aproximación la espuma, siendo que el espesor de pared celular, fracción de sólido en las aristas, distribuciones de tamaño de celda y espesores de pared o la geometría y forma de las



celdas permiten realizar un análisis más detallado de la posible influencia de variaciones microestructurales y de estructura celular del material en su comportamiento (fig. 1.3).

El concepto de material celular como un material formado por al menos dos fases (sólido y gas) permitirá posteriormente entender su comportamiento como la combinación de las propiedades de estas dos fases y su porcentaje relativo. Es por ello que la densidad relativa, definida como el cociente entre la densidad de la espuma ( $\rho$ ) y la densidad del respectivo material sólido de partida ( $\rho_s$ ), u otros conceptos análogos, como el grado de expansión,  $ER$  ( $ER = \rho_s/\rho$ ), que indica el incremento en volumen del material base al introducir el gas, resultan cruciales a la hora de su estudio, al estar directamente relacionados con la fracción volumétrica de ambas fases. Así, tanto la fracción volumétrica de gas ( $V_{gas}$ ), también conocida como porosidad, como la de sólido ( $V_{sol}$ ), se relacionan directamente con la densidad relativa de la siguiente manera:

$$V_{gas} = \frac{(\rho_s - \rho)}{(\rho_s - \rho_{gas})} \approx 1 - \frac{\rho}{\rho_s} \quad (1.2)$$

$$V_{sol} = \frac{(\rho - \rho_{gas})}{(\rho_s - \rho_{gas})} \approx \frac{\rho}{\rho_s} \quad (1.3)$$

<b>Parámetros de caracterización de la estructura celular</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Densidad relativa, <math>\rho/\rho_s</math> (<math>ER = \rho_s/\rho</math>)</li> <li>- Fase polimérica:                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- Espesor de pared de las celdas (<math>\delta</math>) y distribución</li> <li>- Fracción de sólido en las aristas (<math>f_s</math>)</li> </ul> </li> <li>- Fase gaseosa:                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- Tamaño de celda (<math>\phi</math>) y distribución de tamaños</li> <li>- Tipo de porosidad (celda cerrada, abierta o intermedia)</li> <li>- Forma de las celdas</li> <li>- Naturaleza del gas encerrado</li> </ul> </li> </ul>

Figura 1.3. Esquema de las variables necesarias para caracterizar la estructura celular de una espuma polimérica.

#### **1.4. Clasificación de las espumas.**

Las espumas poliméricas y por ende las espumas poliolefínicas suelen clasificarse comúnmente siguiendo dos criterios: la densidad y tipo de estructura celular, y el polímero base (véase fig. 1.4) [39-40].

**Según el tipo de estructura celular** se distingue entre las ya indicadas espumas de celda abierta, celda cerrada y celda parcialmente interconectada. En el caso de las espumas de celda abierta no existen paredes celulares, estando el polímero distribuido por las aristas y vértices de las celdas. Debido a que el gas puede circular libremente, su uso se encuentra ampliamente extendido en aplicaciones de aislamiento acústico. Dentro de las espumas de celda cerrada ha surgido en los últimos años una subclasificación que contempla las espumas con tamaños de celda en el rango micrométrico: las espumas microcelulares. Debido a su particular estructura celular, así como procesos de obtención, estas espumas serán consideradas más en detalle en el capítulo 2.

**Según el polímero base**, se clasifican comúnmente tres tipos: espumas elastoméricas, capaces de deformarse enormemente de forma elástica incluso a bajos valores de tensión aplicada. Algunos ejemplos de elastómeros incluyen el polibutadieno o copolímeros de propileno y etileno como el EPDM; espumas termoestables, formadas a partir de polímeros que experimentan un proceso químico de reticulación de las cadenas designado proceso de curado, que les aporta una estructura química altamente estable y que determina su elevada rigidez. Ejemplo de ello son las espumas de poliuretano; y espumas termoplásticas, cuyo polímero base, como su propio nombre indica, puede reblandecerse mediante la aplicación de calor. Los polímeros termoplásticos presentan un amplio abanico de arquitecturas moleculares (lineales, ramificados o parcialmente entrecruzados) y pueden ser tanto amorfos como parcialmente cristalinos (semicristalinos). Las poliolefinas, como el polietileno y el polipropileno considerados en la presente memoria, se encuentran entre este tipo de polímeros.

Otra clasificación bastante empleada tiene en cuenta las características mecánicas de la espuma y viene determinada por la **naturaleza del polímero base** y **densidad de la espuma**, distinguiéndose entre espumas rígidas y espumas flexibles. Dentro de las espumas rígidas se distingue entre espumas estructurales, que destacan

por su elevada densidad ( $> 200 \text{ kg/m}^3$ ) y rigidez específica, y las no estructurales, pensadas más para aplicaciones de absorción de energía y aislamiento térmico y/o acústico. Aunque no tan extendida, las espumas flexibles pueden a su vez subdividirse en viscoelásticas y espumas de alta resiliencia [39].

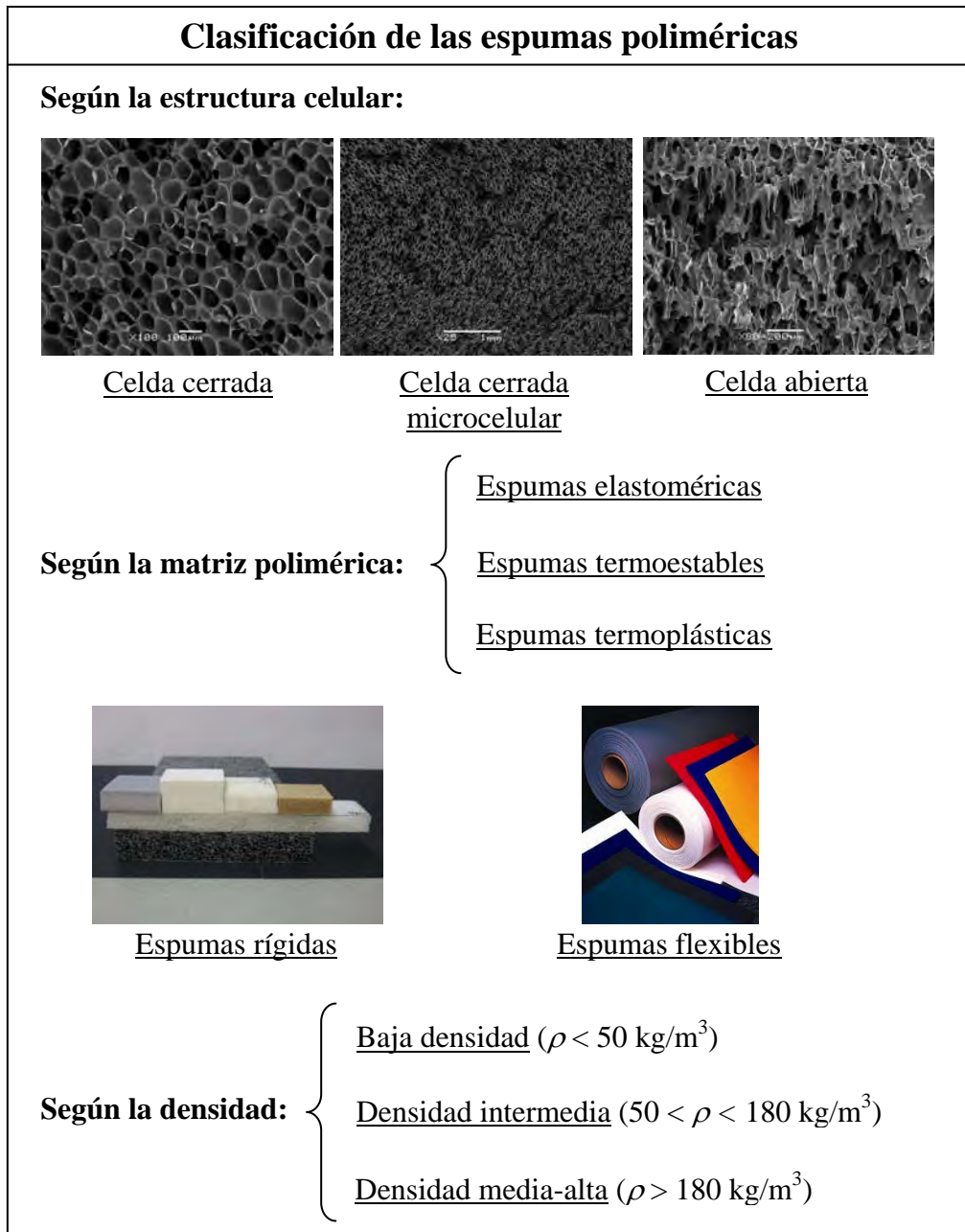


Figura 1.4. Clasificación de las espumas poliméricas.

La incorporación de una fracción volumétrica de gas permite extender el rango de propiedades y, por tanto, las aplicaciones de un material sólido (véase fig. 1.5). Así,

por ejemplo, la espumación de una matriz polimérica suele resultar no sólo en una disminución de la densidad del material base, permitiendo aligerar la pieza y ahorrar en materia prima, sino incluso en la mejora del material para algunas aplicaciones concretas, como puede ser la reducción en conductividad térmica para su empleo como aislante térmico o superior absorción de energía para amortiguamiento de impactos.

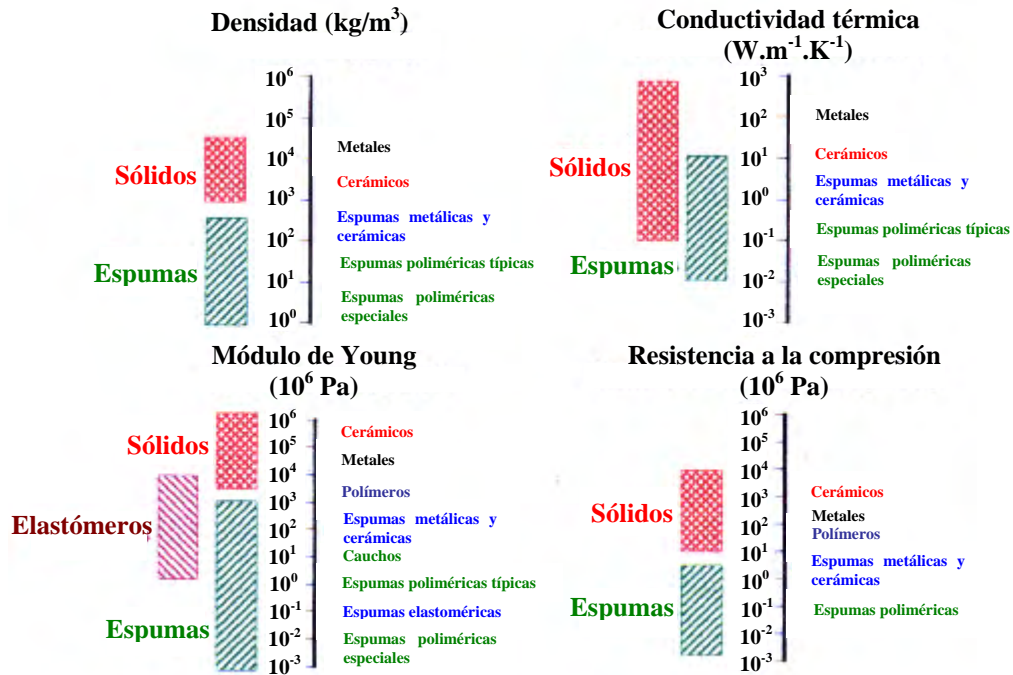


Figura 1.5. Comparativa entre algunas propiedades de distintos materiales sólidos y espumas (adaptado de [36]).

Aunque regla general tanto las propiedades mecánicas como de transporte (conductividades térmica y eléctrica) de las espumas son siempre inferiores a las del respectivo material sólido de partida por el hecho de haber introducido una fracción importante de un gas, las propiedades específicas del material, esto es, sus propiedades relativas a su densidad, pueden llegar a ser superiores. En todo caso, las propiedades de un determinado material celular polimérico pueden ser predichas a través de las llamadas relaciones de escala, expresiones empíricas simples que permiten estimar en una primera aproximación las propiedades de la espuma a partir del respectivo valor del material sólido ( $P_s$ ), de la densidad relativa y de dos parámetros,  $C$  y  $n$ , determinados experimentalmente.

$$P = CP_s \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^n \quad (1.4)$$

Comúnmente se considera que el coeficiente  $C$  presenta un valor cercano a la unidad y que el exponente  $n$  suele estar en un rango de valores comprendido entre 1 y 2 [41]. El valor de  $n$  se encuentra íntimamente relacionado con la estructura celular del material, siendo cercano a 1 para estructuras de celda cerrada con tamaños de celda micrométricos (espumas microcelulares), incrementándose para tamaños de celda y/o conectividades crecientes [42]. Así, se puede analizar de forma relativamente sencilla la eficiencia del proceso de espumación para según que aplicación, siendo que valores de  $n$  cercanos a la unidad resultarán en materiales celulares cuyas propiedades variarán de forma lineal con la densidad relativa, esto es, con la fracción de gas introducido.

Representando el módulo elástico de la espuma ( $E$ ) normalizado con el módulo del sólido ( $E_s$ ) frente a la densidad relativa (fig. 1.6) se observa que, a igualdad de densidad relativa, la espuma con valores unitarios de los parámetros  $C$  y  $n$  es la que presenta superiores propiedades mecánicas específicas (superior  $E/E_s$ ).

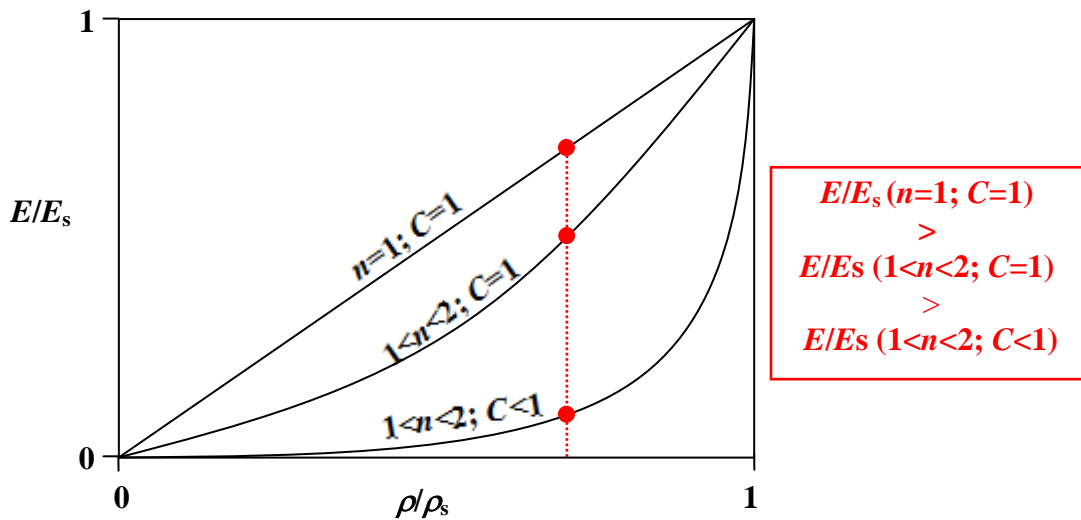


Figura 1.6. Módulo elástico específico vs. densidad relativa en función de  $n$  y  $C$  de acuerdo con la expresión 1.4.

Sin embargo, resulta muy difícil obtener una relación de escala en que el valor normalizado de la propiedad en causa frente a la del sólido sea linealmente proporcional a la densidad relativa ( $n = 1$ ), siendo más frecuente un valor comprendido entre 1 y 2.

Así siendo, la caída de las propiedades mecánicas es, regla general, mucho más acentuada que la correspondiente reducción en densidad. Por ello, el estudio de la preparación y caracterización de espumas microcelulares de celda cerrada, donde el valor de  $n$  se acerca a la unidad, ha ganado considerable importancia en los últimos años [43]. En la presente memoria se incluyen publicaciones donde se considera la preparación y posterior caracterización mecánica y térmica de estos materiales preparados por un proceso discontinuo de disolución de CO<sub>2</sub> a elevada presión, entrando más en detalle en la relación existente entre las variables de espumación y la eficacia del proceso de espumación microcelular, determinada de forma indirecta a través del exponente  $n$ .

Aunque existan modelos analíticos mucho más complejos que permiten estimar con más precisión las propiedades de la espuma, sobre todo en lo que toca a sus propiedades de transporte como la conductividad térmica [44], por su sencillez las relaciones de escala como la de la expresión 1.4 siguen siendo ampliamente empleadas. De hecho estas expresiones se verán más tarde, aunque ligeramente modificadas incorporando parámetros de anisotropía celular relacionados con la tortuosidad del sistema, aplicadas al análisis de las propiedades de conducción térmica de diversas espumas en base PP.

### **1.5. Aplicaciones y mercado de las espumas.**

Para entender la importancia que pueden llegar a tener las espumas poliméricas y más en particular las espumas poliolefínicas, se presenta una pequeña revisión de las principales aplicaciones y mercado de consumo de estos materiales.

Debido a la particularidad de las designadas espumas microcelulares, en las que la estructura celular (celda cerrada y tamaños de celda  $< 10 \mu\text{m}$ ) hace con que la espuma presente unas propiedades específicas que a priori varían linealmente con su densidad relativa, se ha optado por separar las aplicaciones y posibilidades de estos materiales emergentes de las aplicaciones de las espumas poliolefínicas más tradicionales.

La fabricación convencional de espumas poliolefínicas da lugar a espumas de celda cerrada. Por ello, y debido a su amplio rango de propiedades en función de las características del polímero base, densidad y estructura celular, las espumas poliolefínicas son empleadas en los más variados sectores, destacando el envasado y

embalaje, construcción, aplicaciones industriales y de aislamiento, automoción y aeronáutica, industria del ocio y electrónica. En la tabla 1.5 se resumen las principales aplicaciones de las espumas poliolefinicas y respectiva(s) propiedad(es) clave para una aplicación concreta y en la fig. 1.7 se presenta un esquema con las principales aplicaciones en función de la densidad y estructura.

Tabla 1.5. Principales aplicaciones de las espumas poliolefinicas.

<b>Aplicación</b>	<b>Propiedad clave</b>	<b>Ejemplos de aplicación</b>
<b>Envasado y embalaje</b>	Absorción de energía	Almohadillas para transporte, insertos de cajas, envoltorios para protección
	Amortiguamiento de vibraciones	Láminas para envoltorios de transporte, elementos de equipaje
<b>Construcción</b>	Reducida conductividad térmica	Aislamiento térmico de suelos, paredes y cubiertas
	Reducida absorción de agua	Aislamiento de cañerías y estructuras subterráneas, juntas de sellado
	Flexibilidad	Capas internas de cubiertas, suelos flotantes
<b>Aplicaciones de acústica</b>	Absorción de sonido	Paneles para aislamiento acústico
	Amortiguamiento de vibraciones	Paneles para aislamiento acústico
	Reducida absorción de agua	Envoltorio de motores
<b>Automoción y aeronáutica</b>	Reducido peso específico	Laterales de coches, paneles de instrumentos
	Absorción de energía/ Termoformabilidad	Parachoques, viseras
	Absorción de sonido	Paneles internos para aislamiento acústico
<b>Industria del ocio</b>	Flotabilidad	Chalecos, tablas de surf, ski, cubiertas de piscinas
	Reducida absorción de agua y absorción de energía	Esterillas y colchonetas, protección corporal contra impactos, plantillas, protecciones para zapatos
<b>Electrónica</b>	Reducido peso específico	Embalaje para componentes microelectrónicos
	Conductividad eléctrica (con partículas conductoras)	Embalaje antiestático, disipación electrostática

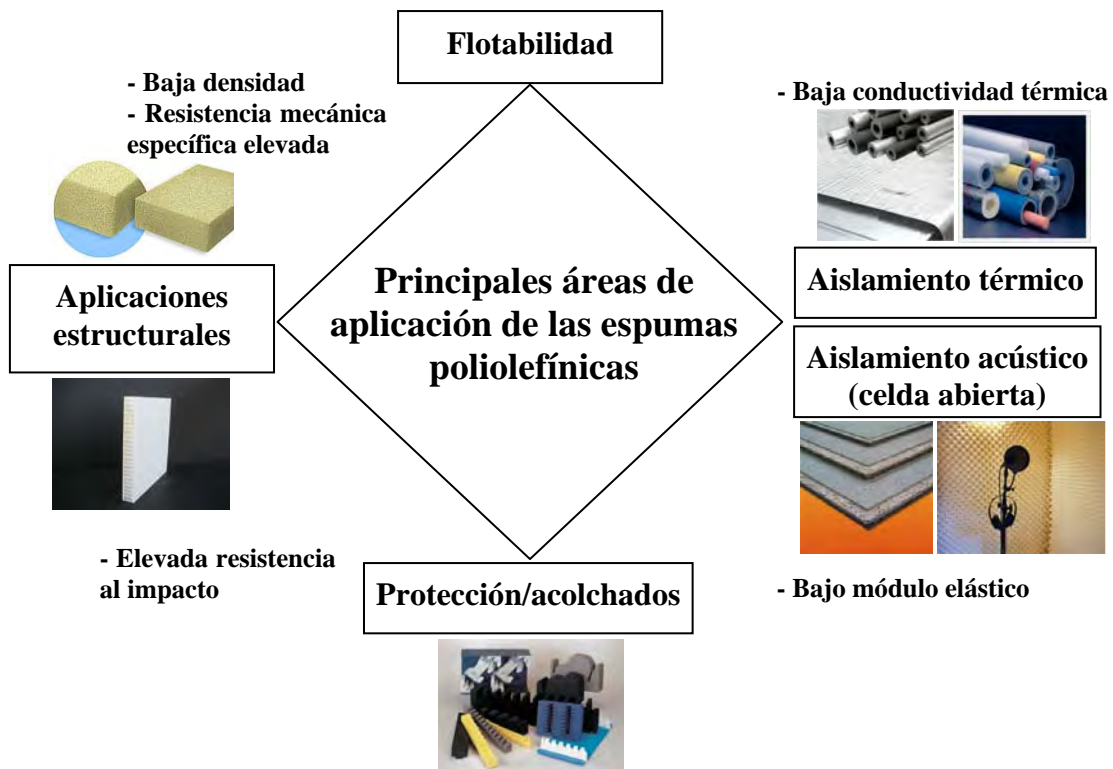


Figura 1.7. Esquema con las principales aplicaciones de las espumas poliolefinicas en función de su densidad y estructura.

A título de ejemplo, la empresa *Sekisui Alveo*, que proporciona alrededor de un 45% de la demanda mundial de espumas de poliolefina, comercializa diversos grados de espumas poliolefinicas entrecruzadas de celda cerrada para aplicaciones que van desde la automoción (salpicaderos y paneles de puerta, encapsulado de motor, salva-aguas, etc.), construcción (aplicaciones de aislamiento térmico, como en muros, techos, tuberías y depósitos o subcapas de suelos de madera, véase fig. 1.8), industria del ocio (colchonetas, equipajes, calzado, cubiertas de piscinas, etc.) o adhesivos (soporte ligero y flexible de cintas adhesivas especiales).



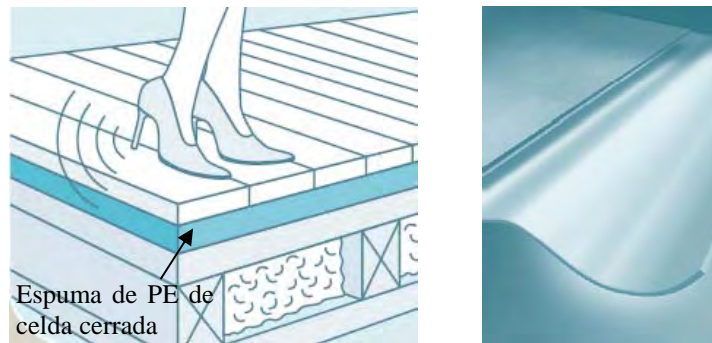


Figura 1.8. Espuma entrecruzada de celda cerrada de PE empleada como subcapa de suelos de madera (adaptado de [45]).

Espumas microcelulares producidas por el proceso *Mucell*<sup>®</sup> de espumación física por inyección son empleadas en diversos sectores, tales como en el sector eléctrico (por ejemplo en componentes internos de impresoras), automoción (salpicaderos, elementos de los paneles laterales de coches y otros componentes internos), bandejas de precisión, productos encapsulados, etc. [43,46].

Empleando el proceso *Mucell*<sup>®</sup> la empresa *Valeo* ha logrado producir piezas diversas para el interior de automóvil con una reducción de peso del 10% y de la presión de cierre del molde de inyección de 250 a 75 ton; *Engel* fabrica colectores de admisión y distribución de aire aligerados en PP con un 20% de talco con una reducción del tiempo de ciclo inyección de 20%; diversas piezas con fibra de vidrio, tanto corta como larga, espumadas por este proceso, como por ejemplo laterales de coche o cajas de fusibles han permitido para un 25% de fibra reducciones de sección de 0.5 mm, un 17% de reducción en peso, así como de la temperatura de procesado en 56 °C.

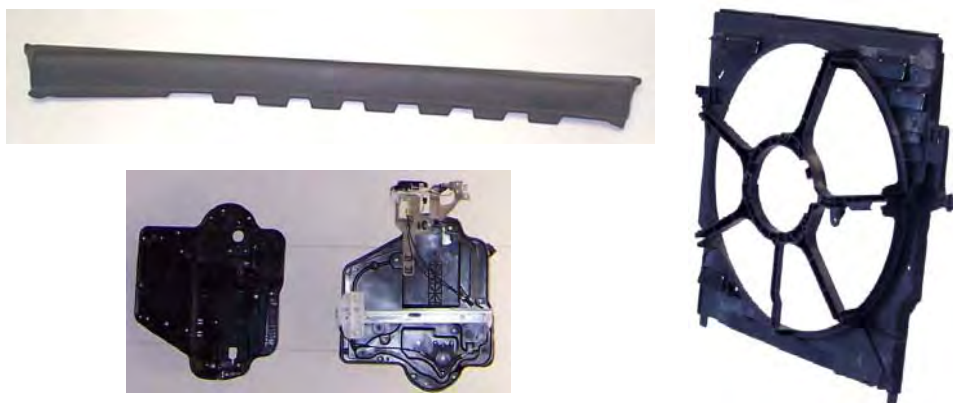


Figura 1.9. Algunos ejemplos de las posibles aplicaciones de las espumas microcelulares producidas por el proceso *Mucell*<sup>®</sup>.

Entre las principales aplicaciones de las espumas de poliolefina producidas por el proceso industrial desarrollado y comercializado por la empresa *Zotefoams* de espumación física por lotes empleando  $N_2$  (para más detalles consultar la sección 2.4.2 del capítulo 2), cabe destacar su uso como material de protección en los sectores de envasado, transporte y ocio, debido a su reducido peso específico y elevada absorción de energía a impactos; en construcción, donde no sólo se emplean espumas de baja densidad producidas por este proceso como sellantes (por ejemplo como relleno interno de aleros de techos) y como aislantes térmicos, sino igualmente de densidad media-alta como núcleo para infinidad de paneles sándwich (suelos, estructuras temporales donde se requieren reducidos pesos específicos, poca absorción de agua y resistencia al impacto, etc.); en automoción, como amortiguadores de vibraciones y aislantes térmicos; y en el siempre exigente sector aeronáutico, en componentes internos como asientos o elementos de aislamiento (por ejemplo en el aislamiento de la cabina), donde grados especiales ignífugos permiten cumplir con los requisitos de inflamabilidad del ensayo de llama vertical con quemador de tipo Bunsen [47].

La empresa *Zotefoams* comercializa diversos grados de espumas poliolefínicas de celda cerrada producidas por disolución de  $N_2$ , en particular espumas entrecruzadas de LDPE, HDPE y mezclas de ambos (nombre comercial: *Plastazote*<sup>®</sup>), espumas entrecruzadas flexibles de EVA (*Evazote*<sup>®</sup>), espumas entrecruzadas flexibles de EMA (*Supazote*<sup>®</sup>) y espumas de PP (*Propozote*<sup>®</sup>). En la fig. 1.10 se presentan algunos ejemplos de aplicaciones de las espumas de poliolefina comercializadas por *Zotefoams*.



Figura 1.10. Algunos ejemplos de las posibles aplicaciones de las espumas poliolefínicas producidas por disolución de  $N_2$ : (a) envasado y embalaje, (b) industria del ocio, (c) automoción, (d) construcción.

La industria de producción de espumas poliméricas constituye un segmento de mercado muy importante tanto en Europa como en EEUU, donde representa aproximadamente un 10% del total de consumo de plásticos de gran consumo, entre los que se encuentran las poliolefinas. Este mercado se estima en más de 3.83 millones de ton en 2006 [48], con un crecimiento promedio anual (*Average Annual Growth Rate*, AAGR) del 2.8%. En términos de ventas, las espumas de poliolefinas, también conocidas por el acrónimo de PO (*Polyolefin Foams*), se encuentran en el cuarto puesto por detrás de las espumas de poliuretano (PU), de poliestireno (poliestireno expandido, EPS, y extruído, XPS) y de policloruro de vinilo (PVC). Sin embargo, presentan el AAGR más elevado de los cuatro, con un crecimiento del 3.8%, en gran parte debido a la creciente demanda de espumas entrecruzadas de PO en sectores como la construcción, envasado, automoción, medicina, ocio y deportes, entre otros. En la siguiente figura se presenta el volumen de consumo de las cuatro principales familias de espumas poliméricas para el 2006 y las previsiones para el 2010 basadas en el crecimiento promedio anual:

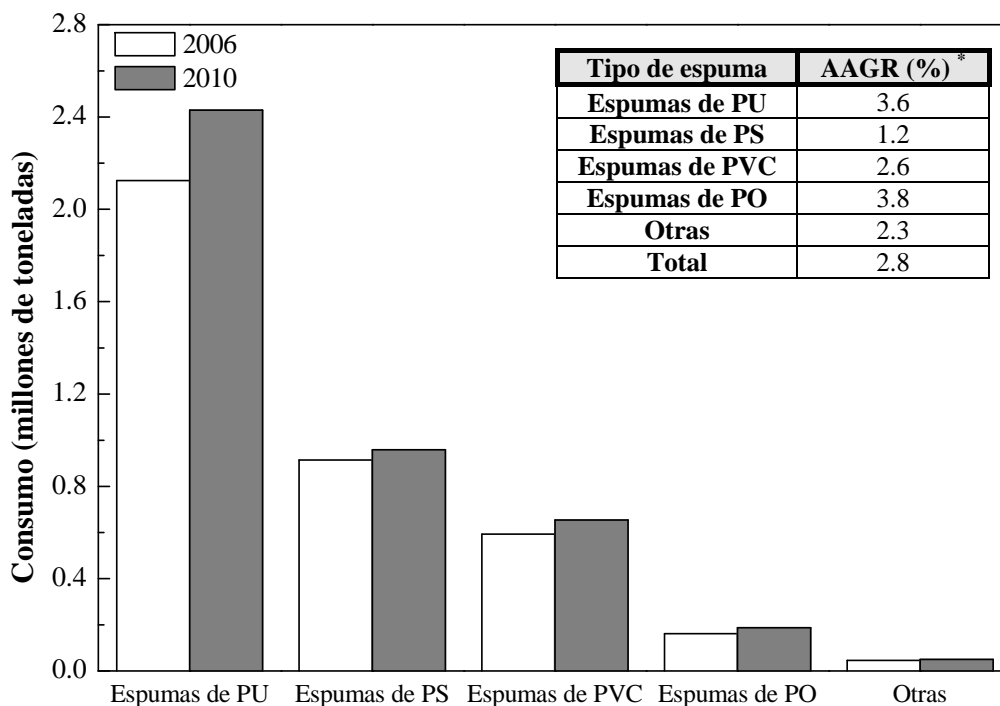


Figura 1.11. Consumo de espumas poliméricas en EEUU en 2006 y previsiones para el 2010 (adaptado de [48]). \* AAGR – *Average Annual Growth Rate* (crecimiento promedio anual).

Aunque son variados los sectores en los que las espumas poliméricas son importantes o están ganando importancia, aún existen muchas posibilidades, sobre todo en aquellas aplicaciones donde la combinación única de propiedades específicas junto con otras características, aportadas por ejemplo por incorporación de partículas funcionales, pueden ser útiles. Por todo ello, la presente memoria de tesis trata de indagar en el estudio y caracterización de diversas espumas multifuncionales de poliolefina ideadas para los más variados sectores. Entiéndase por multifuncionales aquellos materiales en los que se combinan características que por separado puede que sean poco interesantes pero que combinadas resultan en materiales únicos. Así por ejemplo, a la característica ligereza y normalmente buenas propiedades específicas, se podrían aportar otras características a las espumas, como conducción eléctrica o incluso térmica, permitiendo crear un amplio abanico de materiales.

#### **1.6. Referencias.**

- [1] J.I. Velasco, Fractura de Compuestos Polipropileno-Talco, Tesis Doctoral, 1996.
- [2] A. Gordillo, Influencia de la Inyección sobre el Comportamiento Mecánico de Compuestos de Polipropileno, Tesis Doctoral, 2000.
- [3] M. Sánchez-Soto, Comportamiento Mecánico y a Fractura de Mezclas de Poliestireno y Microesferas de Vidrio, Tesis Doctoral, 2000.
- [4] D. Arencón, Efectos de la Incorporación de Polietilentereftalato sobre la Estructura y Propiedades Mecánicas de Materiales Compuestos Polipropileno-Vidrio, Tesis Doctoral, 2003.
- [5] C. Morhain, Microestructura y Propiedades Mecánicas de Compuestos de Polipropileno con Hidróxido de Magnesio y Aluminio Moldeados por Inyección, Tesis Doctoral, 2001.
- [6] J.I. Velasco, J.A. de Saja, A.B. Martínez, Fatigue Frac. Eng. Mater. Struct. 1997, 20, 659.
- [7] J.I. Velasco, C. Morhain, D. Arencón, O.O. Santana, M.Ll. MasPOCH, Polym. Bull. 1998, 41, 615.
- [8] S. Díez-Gutiérrez, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, J.I. Velasco, J. Appl. Polym. Sci. 2000, 77, 1275.

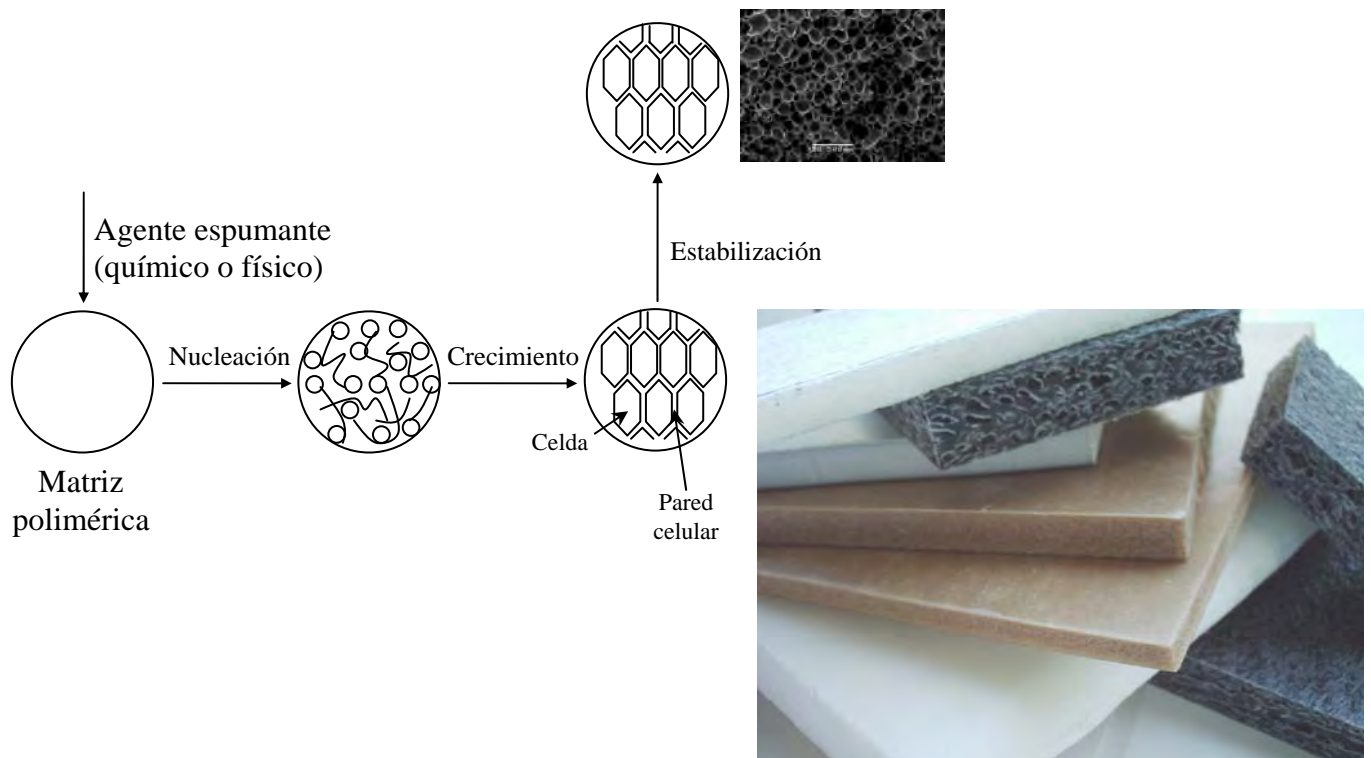
- [9] J.I. Velasco, C. Morhain, D. Arencón, M.Ll. MasPOCH, *Macrom. Symp.* 2001, 169, 165.
- [10] J.I. Velasco, C. Morhain, A.B. Martínez, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, *Macrom. Mater. Eng.* 2001, 286, 719.
- [11] M. Sánchez-Soto, A. Gordillo, M.Ll. MasPOCH, J.I. Velasco, O. Santana, A.B. Martínez, *Polym. Bull.* 2002, 47, 587.
- [12] D. Arencón, M.Ll. MasPOCH, J.I. Velasco, *Macrom. Symp.* 2003, 194, 225.
- [13] D. Arencón, J.I. Velasco, M. A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 94, 1841.
- [14] D. Arencón, J.I. Velasco, V. Realinho, M. Antunes, M.Ll. MasPOCH, *Polym. Test.* 2007, 26, 761.
- [15] D. Arencón, J.I. Velasco, V. Realinho, M. Sánchez-Soto, A. Gordillo, *J. Mater. Sci.* 2007, 42, 19.
- [16] A.I. Fernández, L. Haure, J. Formosa, J.M. Chimenos, M. Antunes, J.I. Velasco, *Polym. Degrad. Stab.* 2009, 94, 57.
- [17] D. Arencón, J.I. Velasco, *Materials* 2009, 2, 2046.
- [18] M. Ardanuy, *Síntesis y Caracterización de Nanocompuestos de Poliolefinas e Hidróxidos Dobles Laminares*, Tesis Doctoral, 2007.
- [19] V. Realinho, *Caracterización Estructural, Térmica y Mecánica de Nanocompuestos Termoplásticos de Matriz Amorfa (PS, SAN y PMMA), Preparados por Mezcla en Fundido con Partículas Laminares de Hidrotalcita y Montmorillonita Modificadas*, Tesis Doctoral, 2009.
- [20] E. Franco-Urquiza, *Preparación y Caracterización de Nanocompuestos EVOH/Montmorillonita*, Tesis Doctoral, 2009.
- [21] J.I. Velasco, M. Ardanuy, L. Miralles, S. Ortiz, M.Ll. MasPOCH, M. Sánchez-Soto, O.O. Santana, *Macrom. Symp.* 2005, 221, 63.
- [22] J.I. Velasco, M. Ardanuy, V. Realinho, M. Antunes, A.I. Fernández, J.I. González-Peña, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 102, 1213.
- [23] M.T.M. Bizarria, A.L.F. de M. Giraldi, C.M. de Carvalho, J.I. Velasco, M.A. d'Ávila, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 104, 1839.
- [24] N. Laoutid, P. Gaudon, J.M. Taulemesse, J.M. López-Cuesta, J.I. Velasco, A. Piechaczyk, *Polym. Degrad. Stab.* 2006, 91, 3074.

- [25] M.T.M. Bizarria, A.L.F. de M. Giraldi, C.M. de Carvalho, J.I. Velasco, M.A. d'Ávila, *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 104, 1839.
- [26] L. Haurie, A.I. Fernández, J.I. Velasco, J.M. Chimenos, J.M. López-Cuesta, F. Espiell, *Polym. Degrad. Stab.* 2007, 92, 1082.
- [27] A.L.F. de M. Giraldi, M.T.M. Bizarria, A.A. Silva, J.I. Velasco, M.A. d'Ávila, *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 108, 2252.
- [28] M. Ardanuy, J.I. Velasco, V. Realinho, D. Arencón, A.B. Martínez, *Thermochimica Acta* 2008, 479, 45.
- [29] V. Realinho, M. Antunes, D. Arencón, A.I. Fernández, J.I. Velasco, *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 111, 2574.
- [30] M. Ardanuy, J.I. Velasco, M.Ll. MasPOCH, L. Haurie, A.I. Fernandez, *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 113, 950.
- [31] M. Sánchez-Soto, D.A. Schiraldi, S. Illescas, *Eur. Polym. J.* 2009, 45, 341.
- [32] A.L.F. de M. Giraldi, M.T.M. Bizarria, A.A. Silva, C. Mariano, J.I. Velasco, M.A. d'Ávila, *J. Nanosci. Nanotech.* 2009, 9, 3883.
- [33] J.I. Velasco, A.B. Martínez, D. Arencón, M.A. Rodríguez-Pérez, J. A. de Saja, *J. Mater. Sci.* 1999, 34, 431.
- [34] M.A. Rodríguez-Pérez, J.I. Velasco, D. Arencón, O. Almanza, J.A. de Saja, *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 75, 156.
- [35] J.I. Velasco, A.B. Martínez, D. Arencón, O. Almanza, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, *Cell. Polym.* 2000, 19, 115.
- [36] L.J. Gibson, M.F. Ashby. *Cellular solids*, 2nd edn. Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [37] L.R. Glicksman. Heat transfer in foams. In: N.C. Hilyard, A. Cunningham, Eds. *Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour*, 1st edn. Chapman and Hall, London, UK, 1994.
- [38] N.J. Mills, A. Gilchrist, *J. Cell. Plast.* 1997, 33, 264.
- [39] N.C. Hilyard, A. Cunningham. *Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour*, 1st edn. Chapman and Hall, London, UK, 1994.
- [40] D. Klempner, V. Sendjarevic. *Polymeric Foams and Foam Technology*, Hanser Publishers, Munich, 2<sup>nd</sup> Edition, 2004.

- [41] M.F. Ashby, A.G. Evans, J.W. Hutchinson, N.A. Fleck. Metal foams: A Design Guide, Cambridge University, Engineering Department, Cambridge, 1998.
- [42] K.T. Okamoto. Microcellular Processing, Carl Hanser Verlag, Munich, 2003.
- [43] V. Kumar, V.N. Krishna. Microcellular Foams. In: Handbook of Polymer Foams, D. Eaves, Ed. Rapra Technology Limited, Shawbury, United Kingdom, 2004.
- [44] P.G. Collishaw, J.R.G. Evans, J. Mater. Sci. 1994, 29, 486.
- [45] [http://www.sekisualveo.com/uploads/media/wooden\\_floors\\_es.pdf](http://www.sekisualveo.com/uploads/media/wooden_floors_es.pdf)
- [46] D. Bernstein, Proceedings of SPE FOAMS 2002 conference, Houston, TX, USA, 2002, Keynote lecture.
- [47] FAR/CS 25.853(a) App F Pt I: Flammability Requirements for Aircraft Cabin and Cargo Compartment Materials - vertical Bunsen burner test.
- [48] Business Communications Company (2006) RP-120X Polymeric Foams - Updated Edition. Norwalk, CT.

# Capítulo 2

## Estado del arte de las espumas poliolefínicas.







## **2.1. Introducción.**

Una vez considerados los principales objetivos y estructura de la presente memoria, así como los conceptos básicos asociados a las espumas poliméricas, en este capítulo se presenta una revisión exhaustiva del estado del arte de las espumas poliolefínicas, tanto en lo que toca a los procesos de espumación más comúnmente empleados como en la posterior caracterización de las espumas producidas. En particular, se consideran detenidamente los dos procesos de espumación empleados en la preparación de las diversas espumas: la espumación química por compresión y la espumación física por disolución de gas en autoclave. Una vez considerada la revisión del estado del arte de estos dos procesos de espumación por lotes y los trabajos dedicados al estudio del proceso de espumación, se considera la relación existente entre la estructura celular y las propiedades de las espumas, subdivididas a su vez en propiedades mecánicas, térmicas y otras propiedades relevantes.

## **2.2. Métodos de producción de espumas poliolefínicas.**

Además de los principales conceptos básicos de caracterización de un material celular polimérico, considerados esenciales de cara a su comprensión y estudio, resulta importante conocer sus principales tecnologías de fabricación, en particular para las poliolefinas, ya que como se verá más adelante el proceso condiciona en gran medida las características del material, como por ejemplo su estructura celular (tamaño de celda, tipo de conectividad, anisotropía, etc.) y por ende sus propiedades y aplicaciones.

Las poliolefinas se obtienen por polimerización de las olefinas, una familia de hidrocarburos alifáticos insaturados. Entre los materiales comercialmente empleados para la producción de espumas de poliolefinas se encuentran el polietileno de baja densidad (LDPE), el de alta densidad (HDPE), el lineal de baja densidad (LLDPE), el polipropileno (PP) y copolímeros etilénicos como el copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA). Una clasificación comúnmente adoptada para estos materiales considera la densidad final de la espuma, ya que en gran parte determinará su comportamiento, distinguiéndose entre espumas de baja y de alta densidad, la frontera situándose en torno a los  $240 \text{ kg/m}^3$  [1]. Como se ha visto anteriormente, a grandes rasgos se puede decir que las espumas de alta densidad son empleadas en aplicaciones estructurales y en

la industria del cable, mientras que las de baja densidad se usan para aislamiento térmico y aplicaciones donde se requiere absorción de energía.

Se pueden distinguir dos grandes tipos de tecnologías empleadas en la producción de espumas entrecruzadas de poliolefina de celda cerrada: los procesos continuos y semicontinuos de obtención de láminas, y los procesos de espumación por lotes para obtención de bloques espumados. En la fig. 2.1 se presentan de forma esquemática las principales tecnologías más directamente relacionadas con los procesos de espumación presentados en la presente memoria, indicándose las principales etapas y características morfológicas (espesor máximo y rango de densidades). Cabe decir que en muchos casos, como sucede con el PP, estos procesos son adaptables a la espumación del material sin necesidad de una etapa previa de entrecruzamiento.

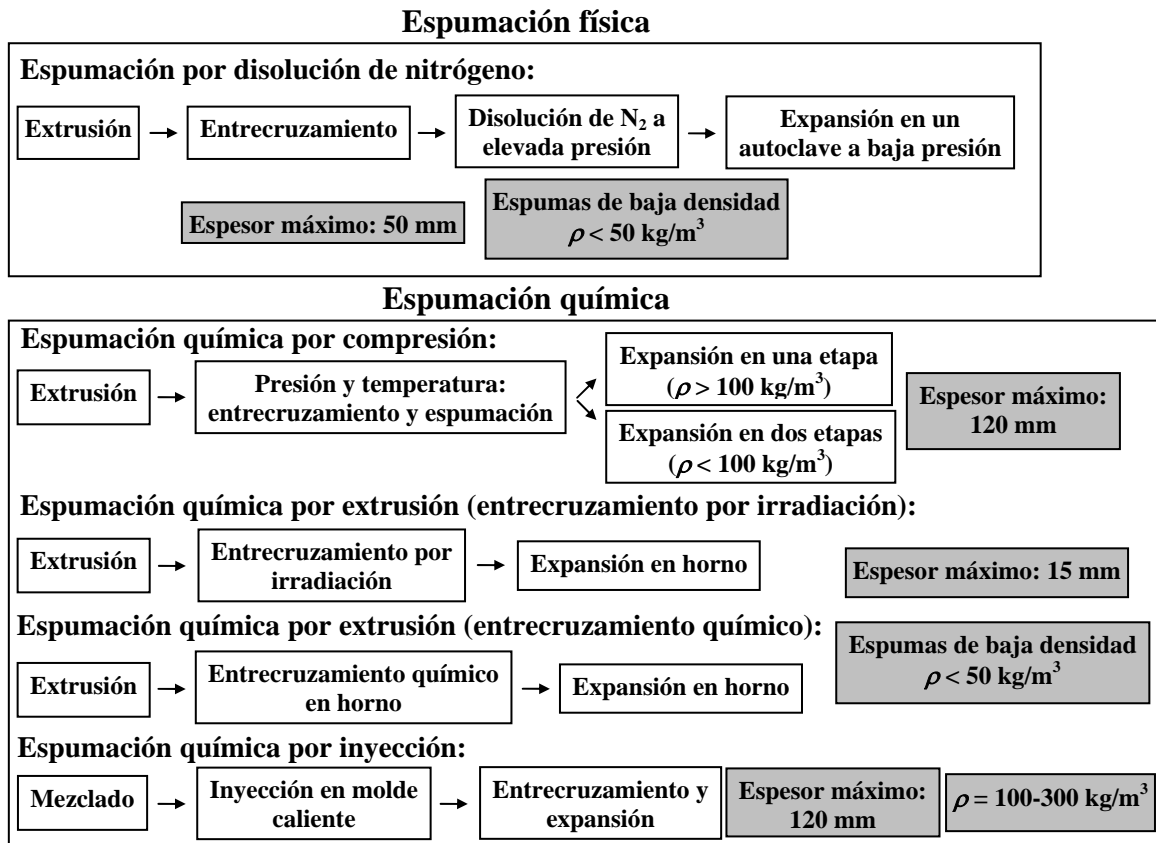


Figura 2.1. Esquema con las más importantes tecnologías empleadas para producir espumas poliolefínicas entrecruzadas de celda cerrada.

Como se puede ver, se ha considerado una clasificación basada en el tipo de agente espumante, considerándose dos tipos: **espumación física**, donde el agente espumante físico o PBA (*Physical Blowing Agent*) es añadido de forma física a la matriz polimérica y disuelto en la misma de cara a la posterior expansión del material. Aunque existan más procesos de espumación física, como el proceso *Mucell*<sup>®</sup> de espumación microcelular por inyección (ver sección 2.4.2) o la espumación física por extrusión (ver fig. 2.2), en el esquema se presenta el proceso de espumación física por lotes más directamente relacionado con el de la presente memoria de tesis: la disolución de gas a elevada presión en autoclave. En particular el proceso existente a nivel industrial, desarrollado por la empresa *Zotefoams* [2], emplea N<sub>2</sub> como agente espumante físico, estando limitado a la producción de productos de espesor relativamente reducido ( $\leq 50$  mm). Para más detalles sobre el proceso empleado por *Zotefoams* consultar la sección 2.4.2. En cambio, la **espumación química** resulta comúnmente de la descomposición térmica de un aditivo químico, designado agente espumante químico o CBA (*Chemical Blowing Agent*), que a una dada temperatura se descompone térmicamente liberando uno o varios gases que actúa(n) como hinchante(s) de expansión del material. Este agente espumante es seleccionado en función del tipo de material y proceso de espumación. En el esquema se presentan los tres principales tipos de procesos de espumación química empleados en la producción de espumas poliolefinicas de celda cerrada [1,3]: la extrusión, introducida en 1958 por *Dow Chemical* y desarrollada en Japón por empresas como *Sekisui* (actualmente *Sekisui Alveo*) a mediados de los años 60 para la producción de espumas entrecruzadas de PE, limitada a espesores relativamente reducidos y comúnmente empleada en la producción de espumas flexibles para el sector del transporte y embalaje; la inyección, pensada para productos de densidad media-alta (espumas estructurales) para el sector de la automoción y construcción; y la espumación química por compresión, que permite la producción de bloques de espuma con más de 10 cm de espesor. Este último proceso fue introducido al inicio de los años 70 por *BASF* en Alemania y actualmente lo usan empresas como *OK Company S.A.* (España), *Sanwa-Kako* (Japón), *Sentinel* (EEUU) o *Sekisui Alveo*. Dentro de estos tres procesos de espumación química, se tratará más en detalle la espumación por compresión, al haber sido el principal proceso de espumación química empleado en la preparación de las diversas espumas estudiadas.

**Espumación física por extrusión:**

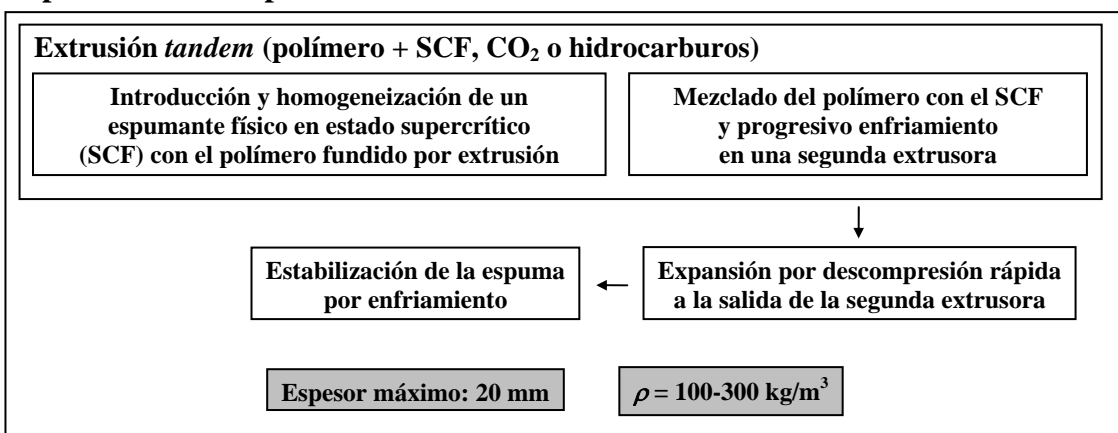


Figura 2.2. Esquema del proceso de espumación física por extrusión de poliolefinas no entrecruzadas de celda cerrada.

Considerando las necesidades del mercado para una dada aplicación o aplicaciones, se puede decir que la regulación de las propiedades finales de la espuma puede ser realizada en dos ámbitos: un enfoque de tipo ingenieril, que trata de optimizar las características de la formulación de cara a su espumación; o un enfoque industrial, centrado en la optimización de los parámetros de espumación y preparación de las espumas (fig. 2.3). En la presente memoria de tesis, y aunque se de importancia a la optimización de las variables de espumación para obtención de una estructura celular considerada idónea dentro de un enfoque industrial, más bien se trataron de comparar distintos procesos de espumación y su influencia en las características del material, siendo que especialmente se consideraron detalles relacionados con la formulación (enfoque ingenieril), bien optimizando las características reológicas de la matriz polimérica por entrecruzamiento (caso de las espumas de LDPE) o incorporación de una fracción de un grado de alta resistencia en fundido (caso de las espumas de PP), bien regulando las propiedades finales del material por incorporación de partículas funcionales.

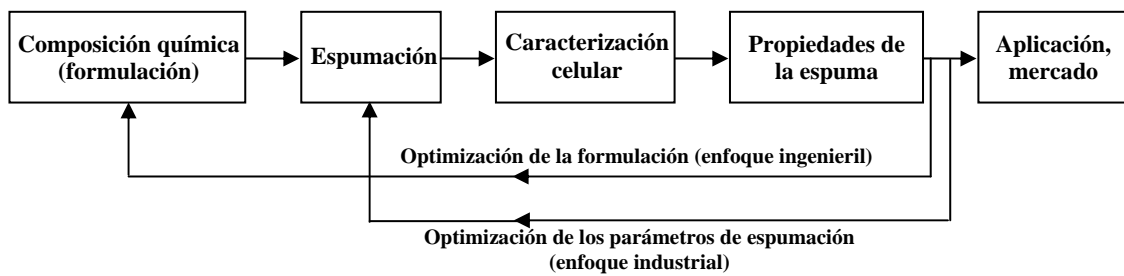


Figura 2.3. Estrategias de optimización de las propiedades de las espumas poliméricas.

Analizados los principales métodos de producción de espumas poliolefinicas, cabe describir más en detalle los dos principales métodos empleados en la presente memoria: la espumación química por compresión y la espumación física por disolución de gas. Debido a la complejidad y a las diferencias existentes entre estos dos procesos de espumación, así como los matices asociados a la espumación de cada uno de los materiales analizados, se ha optado por detallar cada uno de los procesos en función de las etapas básicas requeridas y materiales a espumar. En la figura 2.4 se presenta un esquema simplificado con las principales etapas empleadas en la espumación de los distintos materiales.

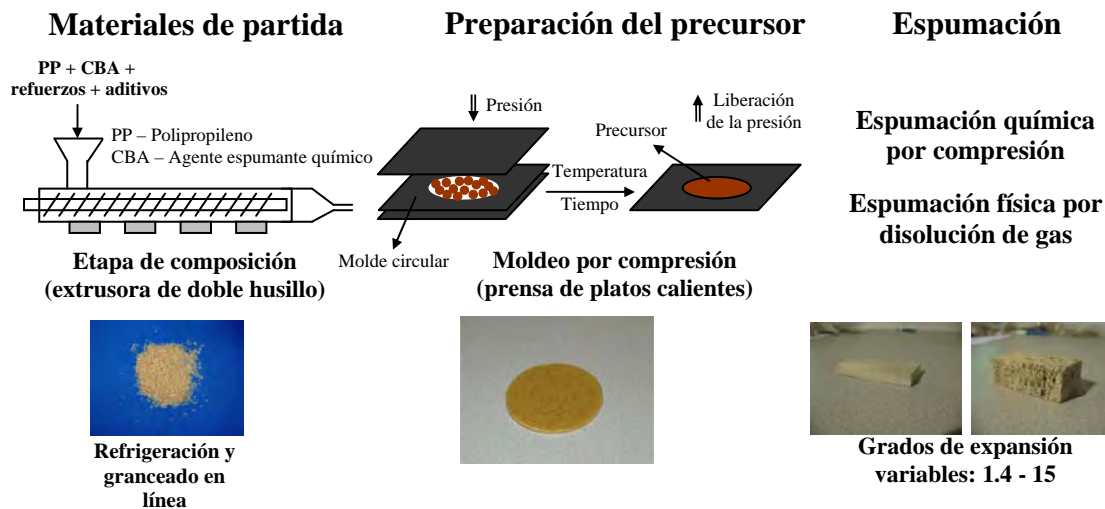


Figura 2.4. Esquema con las principales etapas necesarias para la espumación de los distintos materiales de base poliolefinica.

### 2.3. Etapas de la espumación.

Para que resulte más fácil entender cómo los distintos componentes afectan al comportamiento de espumación y posterior estructura celular y propiedades, conviene considerar más en detalle las principales etapas de un proceso de espumación polimérica, ya sea por métodos físicos o químicos. Se suelen distinguir tres etapas principales: **nucleación**, **crecimiento celular** y **estabilización** de la espuma (fig. 2.5). En ciertas ocasiones, como sucede con la gran mayoría de las espumas poliolefínicas, hay una etapa previa de adecuación de la matriz polimérica a las condiciones de espumación, y que consiste sobre todo en incrementar la resistencia y la capacidad de estirado del material en fundido. Entre las estrategias más empleadas destacan el entrecruzamiento, físico o químico, de las espumas de PE, o el injerto de ramificaciones de cadena larga en las espumas de PP (ver sección 2.4.1).

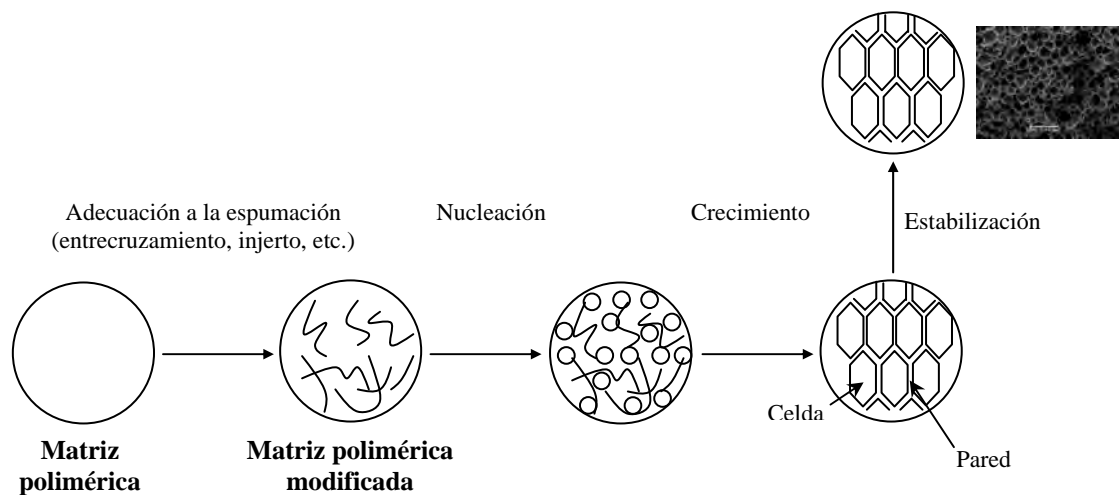


Figura 2.5. Principales etapas del proceso de espumación de una poliolefina.

La **nucleación** se considera como la etapa inicial del proceso de espumación y consiste en la generación espontánea de una nueva fase, en el caso de las espumas de uno o mezcla de varios gases, a partir de una fase metaestable, consistente en la mezcla heterogénea de al menos dos componentes: una fase sólida (matriz polimérica), que puede constar de una segunda fase inorgánica (por ejemplo talco u otras partículas), y una segunda fase mezclada (gas). A esta mezcla metaestable se le conoce también por el nombre de mezcla sobresaturada [4]. Como la mezcla de las dos fases presenta una energía libre menor que la mezcla metaestable, la primera se ve favorecida por una ligera fluctuación del medio. Dependiendo de si la fluctuación necesaria para la

generación espontánea de la segunda fase ocurre en la mezcla o en la interfase de una tercera fase inorgánica la nucleación recibe respectivamente el nombre de nucleación homogénea o heterogénea [4].

La nucleación homogénea tiene lugar por fluctuaciones inducidas en la propia mezcla metaestable y que originan la nucleación espontánea de las burbujas de gas previamente disueltas en la matriz polimérica. La velocidad de nucleación homogénea por unidad de volumen ( $N_{\text{hom}}$ ) viene dada por [5-7]:

$$N_{\text{hom}} = Cf_{\text{hom}} \times \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right], \quad (2.1)$$

donde  $C$  es la concentración del nucleante,  $f_{\text{hom}}$  es la frecuencia que tiene en cuenta los efectos de la cinética de transporte y el factor de no equilibrio de Zeldóvich (frecuencia de colisión de las moléculas de gas),  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta. La barrera energética para la nucleación celular ( $\Delta G^*$ ) está relacionada con la tensión en la interfase polímero-gas ( $\gamma$ ):

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta P^2}, \quad (2.2)$$

donde  $\Delta P$  representa la magnitud de la presión, estando relacionada en el caso de la espumación química por compresión con la presión generada por la expansión del gas durante la etapa de liberación de presión, y en el caso del proceso de disolución de gas con la caída de presión durante la etapa de descompresión. Aunque extremadamente difícil de determinar a elevadas temperaturas y presiones, algunos estudios han presentado valores de  $\gamma$  considerando modelos simplificados admitiendo una tensión superficial nula para el  $\text{CO}_2$  supercrítico [8].

Como se puede ver por las expresiones 2.1 y 2.2, uno de los parámetros clave en la nucleación homogénea es la caída de presión ( $\Delta P$ ). Incrementando la caída de presión disminuye la solubilidad del gas en el polímero, reduciendo  $\Delta G^*$  y por tanto incrementando la velocidad de nucleación ( $N_{\text{hom}}$ ). Para lograr espumas con tamaños de celda en el orden de los pocos micrómetros hace falta una nucleación muy elevada de



celdas ( $> 10^9$  celdas/cm<sup>3</sup>), entrando en juego un segundo parámetro clave, la velocidad de caída de presión ( $\Delta P/\Delta t$ ).

Sin embargo, la situación más frecuente es que predomine lo que se designa como nucleación heterogénea, y que tiene lugar en la interfase bien de fases inorgánicas secundarias, comúnmente añadidas con ese propósito y que reciben el nombre de agentes nucleantes o simplemente nucleantes (ejemplo de ello es el talco empleado en las espumas consideradas en la presente memoria), o bien de microvacíos presentes en el material. En ambos casos, la barrera energética de nucleación se ve reducida por un factor  $f(\theta)$  que depende de otros factores de forma de las partículas y energías superficiales, incrementando la probabilidad de que se generen las burbujas en la interfase polímero-partícula debido a una menor tensión superficial.

$$N_{het} = C_{f_{het}} \times \exp\left[\frac{-f(\theta)\Delta G^*}{k_B T}\right] \quad (2.3)$$

Un valor de  $f(\theta)$  inferior a la unidad, que se consigue empleando partículas con elevados radios de curvatura relativos al valor crítico del radio y reducidos ángulos de contacto, promueve la velocidad de nucleación heterogénea ( $N_{het}$ ).

La etapa de nucleación, presentada de forma simplificada en el esquema de la fig. 2.6, aunque comúnmente considerada poco importante en el resultado final de la espuma producida, de hecho resulta crítica si se pretende controlar de forma óptima la estructura celular (densidad celular, tamaño y distribución de tamaños de celda). Comúnmente se emplea como estrategia la dispersión previa de una fase inorgánica, como en el caso del talco, conocido nucleante de cristalización del PP, en la etapa de composición, que actúa como nucleante heterogéneo promoviendo la nucleación de las celdas. Si se garantiza una adecuada dispersión de las partículas, se podrán generar muchos puntos de nucleación de celdas de gas, en último caso resultando en espumas de elevada densidad celular y tamaños de celda pequeños y uniformes. Estas características son deseables en muchas aplicaciones, sobre todo en las de tipo estructural como las consideradas en la presente memoria (véase la parte dedicada a las espumas microcelulares en la sección 2.4.2).

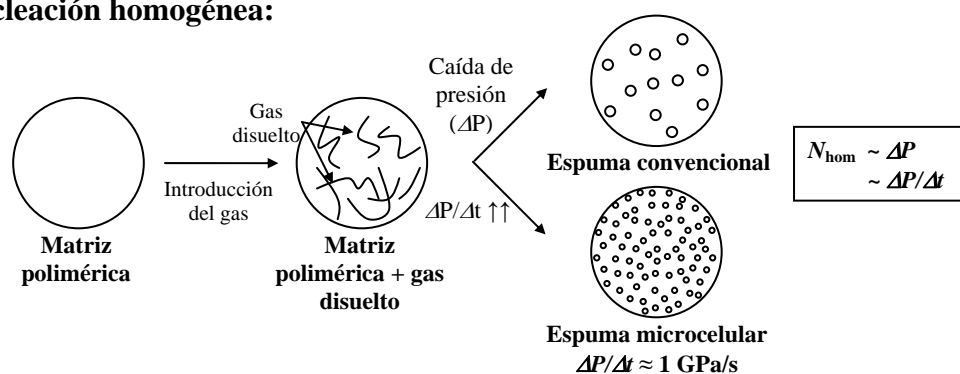
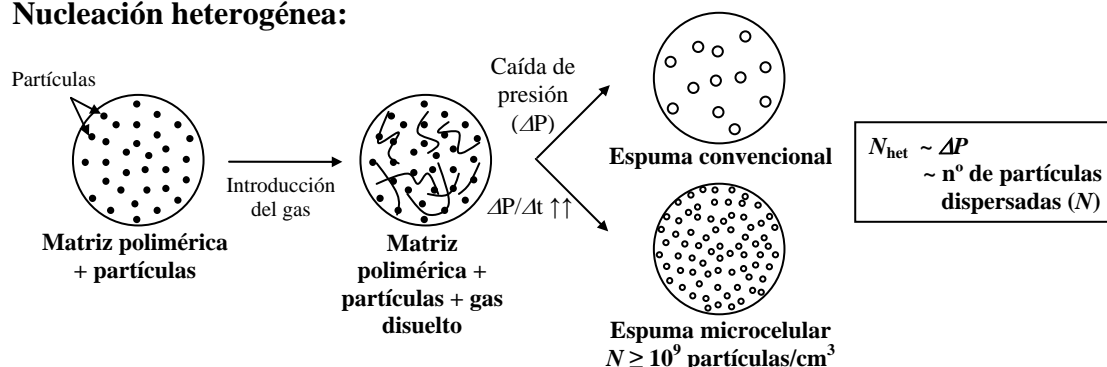
**Nucleación homogénea:****Nucleación heterogénea:**

Figura 2.6. Esquema simplificado de la etapa de nucleación en el proceso de espumación de una poliolefina por disolución de gas.

Es durante la etapa de **crecimiento celular** o **expansión** que se consigue, a través de un apropiado control de los parámetros de espumación, como pueden ser temperaturas, tiempos o presiones, la expansión del material sólido de partida, ya sea por la descomposición térmica de un agente espumante químico o por la expansión de un espumante físico previamente mezclado o introducido en el sólido de partida.

Una vez nucleadas y formadas las burbujas, estas pueden crecer por difusión del gas presente en el sólido, ya sea en estado total o parcialmente fundido/reblandecido. Hay que tener en cuenta que desde un punto de vista termodinámico, el sistema final será más estable si se forman pocas celdas de tamaño grande, por lo que la coalescencia celular, esto es, la combinación de celdas para formar otras más grandes, se ve favorecida. Además, y como la presión del gas en el interior de una celda será tanto más elevada cuanto más pequeña sea esta, al ser inversamente proporcional a su radio (ver

expresión 2.4), el gas tenderá a difundir de las celdas más pequeñas hacia las más grandes.

$$P = \frac{T}{r}, \quad (2.4)$$

donde  $P$  es la presión en el interior de la celda,  $T$  es la tensión superficial y  $r$  es el radio de la celda.

Por tanto, dado el tiempo suficiente, la tendencia natural es que se forme una estructura celular con pocas celdas de elevado tamaño (ver fig. 2.7).

Otra de las características de la etapa de crecimiento celular es que dependiendo de la cantidad de gas y debido a los elevados esfuerzos locales originados por su expansión, a medida que las celdas van creciendo van pasando de una forma esférica, típica de materiales de media-alta densidad, a una forma poliédrica con finas paredes celulares separando las celdas, con el material sólido típicamente concentrándose en las aristas de contacto entre varias celdas (ver fig. 2.8). En el caso de las espumas poliméricas, se suele considerar la frontera de transformación de una forma puramente esférica a una forma poliédrica en torno a los  $300 \text{ kg/m}^3$ , esto es, para grados de expansión de 3. En el caso de las espumas poliméricas de baja densidad, se alcanzan celdas con formas poliédricas que se acercan geoméricamente al dodecaedro pentagonal o al tetracaidecaedro (fig. 2.9). En último caso, y en determinadas condiciones, se puede llegar a la rotura parcial o total de las paredes celulares, resultando en espumas interconectadas de celda abierta. Asimismo, hay que considerar que las espumas producidas por ciertos métodos, como la espumación química por compresión, suelen presentar una cierta anisotropía celular, con celdas más grandes en el centro y normalmente alargadas en la dirección de crecimiento y celdas más pequeñas o incluso achatadas en las zonas cercanas a la superficie (fig. 2.10). Las causas de estas anisotropías celulares suelen estar relacionadas con un exceso de espumante o material en el interior del molde, temperaturas demasiado elevadas o una reología inadecuada del material (limitada resistencia en fundido).

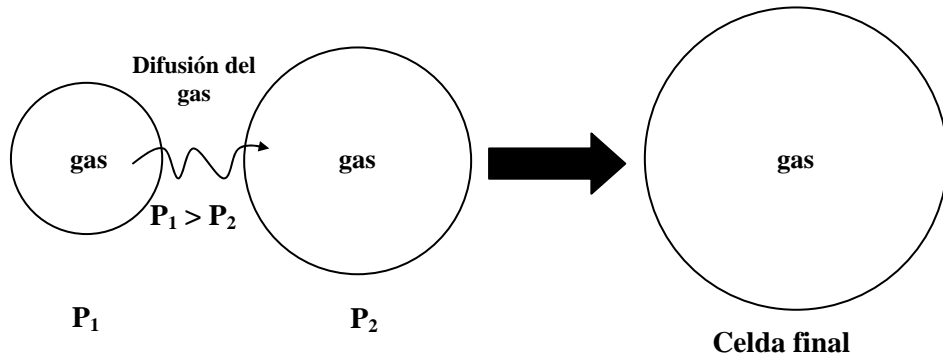


Figura 2.7. Esquema del proceso de coalescencia celular por difusión del gas.

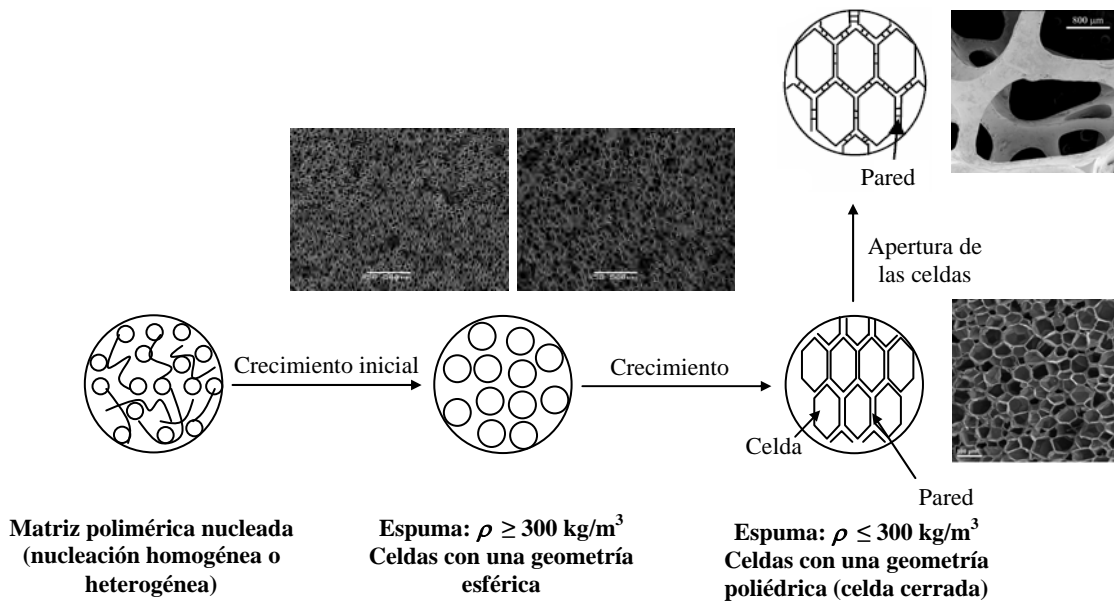


Figura 2.8. Esquema simplificado de la etapa de crecimiento celular de una espuma poliolefinica.

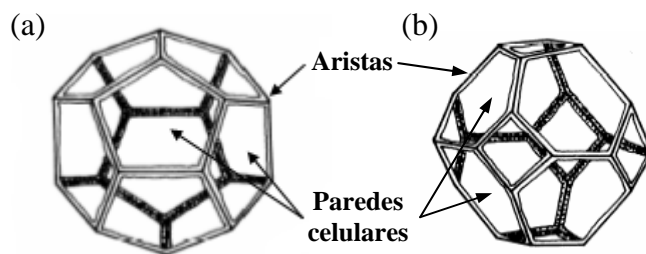


Figura 2.9. Esquemas de celdas con una geometría de tipo (a) dodecaedro pentagonal y de tipo (b) tetracaidecaedro.

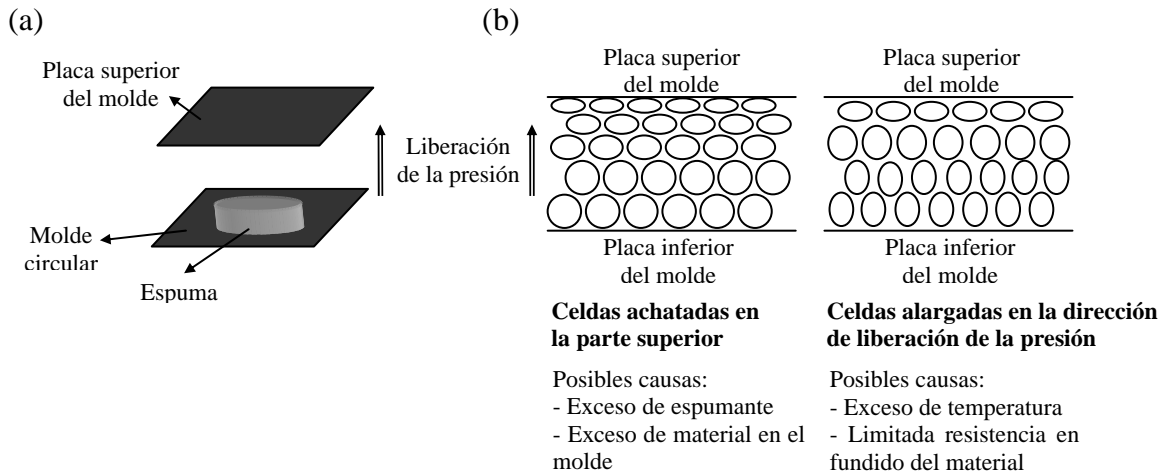


Figura 2.10. (a) Esquema de la etapa de crecimiento celular en el proceso de espumación química por compresión y (b) vista lateral de la espuma durante la etapa de crecimiento celular mostrando posibles problemas de anisotropía celular.

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

Esta situación es especialmente crítica si se tiene en cuenta que la gran mayoría de procesos industriales de producción de espumas poliméricas son procesos que se designan en fundido, ya que se emplean temperaturas de espumación o de procesado que se encuentran siempre por encima del punto de fusión del material. Por tanto, el material no sólo debe presentar unas características reológicas especialmente adecuadas para el proceso, permitiendo que se estire a las elevadas temperaturas sin escape del gas generado (ver sección 2.4.1 para más detalles), pero, una vez terminada la etapa de expansión, el material debe ser enfriado lo más rápidamente posible, posibilitando la formación de una piel externa que limite la pérdida/escape de gas por la superficie o su colapso por gravedad. Además, esta etapa de estabilización/enfriamiento es comúnmente empleada para garantizar un buen acabado superficial de la pieza.

La estabilización de la espuma, al depender directamente de la viscosidad y resistencia del material en fundido, se verá favorecida por incrementos locales de la resistencia en fundido del material, por lo que la estabilización puede ser regulada no sólo a posteriori por enfriamiento rápido o progresivo del material (véase en la sección 2.4.2 la espumación por extrusión directa *tandem*) pero también incorporando fases inorgánicas durante la etapa de composición del material (fig. 2.11). Como se verá más adelante, la incorporación de nanopartículas de montmorillonita a una matriz de polipropileno resultó en estructuras celulares con tamaños celulares considerablemente más reducidos para grados de expansión similares comparativamente con las espumas sin nanopartículas por un efecto combinado de nucleación y estabilización por incremento local de la elasticidad del material en fundido.

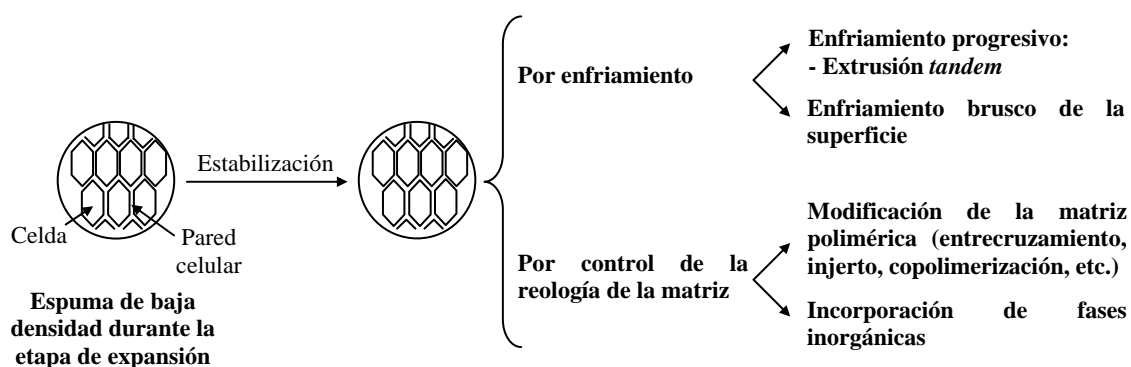


Figura 2.11. Esquema simplificado con las principales estrategias de estabilización de la estructura celular de una espuma poliolefinica.

#### 2.4. Procesos de espumación por lotes.

Tal como se comentó anteriormente, los métodos de producción de espumas poliolefinicas pueden agruparse en continuos y semicontinuos para producir láminas y los designados por lotes para producir bloques espumados. De entre estos dos grandes grupos, y debido a su superior versatilidad en lo que toca a conseguir espumas con superiores espesores, se ha optado en la presente memoria por dos procesos de espumación por lotes para preparar las diversas espumas y nanocompuestos espumados: la espumación química por compresión y la espumación física por disolución de gas.

#### 2.4.1. *Espumación química por compresión.*

La espumación química por compresión recibe su nombre del hecho de que el material es espumado por descomposición térmica de un agente espumante químico aplicando en simultáneo temperatura y presión sobre el precursor, previamente formulado con el espumante químico y moldeado en una etapa previa, generando la estructura celular por liberación rápida de la presión y enfriamiento de la superficie del material [9].

Regla general, se puede decir que un material factible de ser espumado por este proceso debe presentar una serie de componentes: una matriz polimérica, comúnmente modificada/compatibilizada o incluso una mezcla de distintos polímeros, adecuada a las necesidades del proceso de espumación, un agente espumante químico, seleccionado en función de las características del material a espumar y en proporciones típicas entre 1.5 y 20 phr (phr: *parts per hundred of resin*, esto es, partes por cien de polímero), dependiendo del grado de expansión final requerido, y aditivos, que facilitan el procesado previo del material o incluso la compatibilidad entre la fase polimérica y segundas fases inorgánicas. El agente espumante químico más empleado a nivel industrial para la espumación de poliolefinas por compresión es la azodicarbonamida (ADC), una amida que descompone térmicamente a una temperatura relativamente cercana a la temperatura de fusión de las poliolefinas, pudiendo ser reducida por activación térmica añadiendo aditivos como sales u óxidos metálicos, liberando una mezcla de gases entre los que destaca el N<sub>2</sub> y el CO.

Debido a que muchas veces el espumante químico se encuentra activado para que se descomponga a temperaturas ligeramente más cercanas al punto de fusión de la poliolefina, la etapa previa de composición de la matriz polimérica con el espumante puede resultar bastante crítica, siendo fundamental evitar la pre-espumación del material en el interior de la extrusora. Esto explica las temperaturas de procesado extremadamente reducidas empleadas en la composición de los materiales con azodicarbonamida (ver sección 3.2.1).

Tras el enfriamiento y granceado en línea del material extruído, este es previamente moldeado bajo presión y a temperaturas inferiores a la temperatura de descomposición del espumante químico pero superiores a la de reblandecimiento del polímero para adaptarlo a la forma deseada para el molde de espumación, por forma a evitar posibles anisotropías durante el proceso de espumación debidas a la colocación y

espumación direccional preferencial de los gránulos extruídos y eliminar el aire que pueda quedar atrapado entre los mismos.

Preparado el precursor, se procede a su espumación, aplicando para ello la presión, temperatura y tiempo suficientes para que el espumante se descomponga térmicamente liberando una fracción considerable de gas (en el caso de la azodicarbonamida principalmente  $N_2$ ), y al final liberar la presión aplicada de forma brusca dejando que expanda el gas y enfriar rápidamente la superficie del material para que el gas quede atrapado en el interior de la matriz polimérica. En algunos casos particulares, como en presencia de nucleantes como el talco o refuerzos de dimensión nanométrica, el material puede ser espumado a temperaturas aparentemente inferiores a las temperaturas teóricas de descomposición del agente espumante debido a cambios en la cinética de descomposición.

El grado de expansión final de la espuma es controlado por la cantidad de material que se introduce inicialmente en el molde considerando el porcentaje de agente espumante y el volumen de gas liberado (véase tabla 2.1 y la sección 3.1.1 del capítulo 3 para más detalles sobre el volumen de gas liberado por masa de ADC).

En el caso de la preparación de espumas poliolefínicas y dependiendo de la densidad final de la espuma, se distinguen dos tipos de espumación química por compresión (ver fig. 2.12): la expansión en una etapa, empleada para producir espumas con densidades  $> 100 \text{ kg/m}^3$  ( $ER < 9$ ) pensadas para aplicaciones de tipo estructural, como las espumas de PP presentadas en la presente memoria; y la expansión en dos etapas para producir espumas con densidades  $< 100 \text{ kg/m}^3$ , donde el material es pre-espumado bajo presión en una primera etapa a una temperatura reducida, posibilitando su entrecruzamiento en el caso de que incorpore algún tipo de agente químico de entrecruzamiento, nucleación (favorecida a bajas temperaturas), y expansión parcial. Al final de esta primera etapa, el material, designado pre-espuma, presenta comúnmente un grado de expansión cercano a 3 ( $\rho \approx 300 \text{ kg/m}^3$ ). En una segunda etapa se procede a la expansión definitiva del material pre-espumado empleando temperaturas más elevadas y presiones más reducidas [9]. De esta manera se pueden llegar a alcanzar productos muy ligeros con espesores de hasta 120 mm.



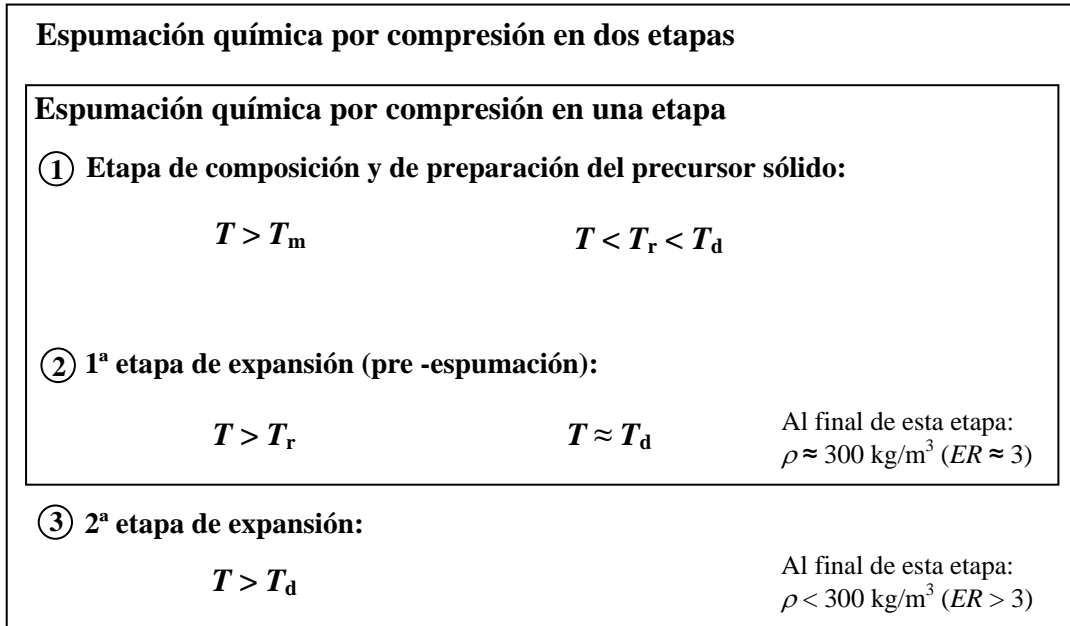


Figura 2.12. Esquema con las temperaturas empleadas en las principales etapas del proceso de espumación química por compresión en una o dos etapas.  $T$  – temperatura de la etapa;  $T_m$  – temperatura de fusión del polímero;  $T_r$  – temperatura de reticulación;  $T_d$  – temperatura de descomposición del espumante.

Las espumas poliolefínicas producidas por un proceso de espumación química por compresión se caracterizan por una estructura celular de celda cerrada con tamaños de celda que pueden ir de los pocos micrómetros a los milímetros, aunque los valores típicos suelen oscilar entre los 300-600  $\mu\text{m}$ , siendo que comúnmente se observan tamaños de celda variables a lo largo del espesor de la espuma, más pequeños cerca de la superficie, en última instancia las celdas más cercanas a las pieles presentado una orientación más bien achatada debido al exceso de material que se suele colocar para asegurar que el molde se rellena por completo al final y a las elevadas presiones de gas generadas durante la liberación de la presión, y que hacen con que el material choque con las paredes del molde (fig. 2.10) [10]. Es un proceso muy versátil que permite producir, en función de la cantidad de espumante, de las características de la matriz polimérica y de las variables de proceso, desde espumas de baja densidad (20-40  $\text{kg/m}^3$ ) para protección y embalaje hasta espumas de densidad media-alta (300-700  $\text{kg/m}^3$ ) para aplicaciones estructurales. Además, son espumas que se caracterizan por presentar residuos sólidos, subproductos de la descomposición térmica del espumante químico.

A continuación se presenta un esquema simplificado del proceso de espumación química por compresión empleado para espumar por vía química los distintos materiales en base polipropileno:

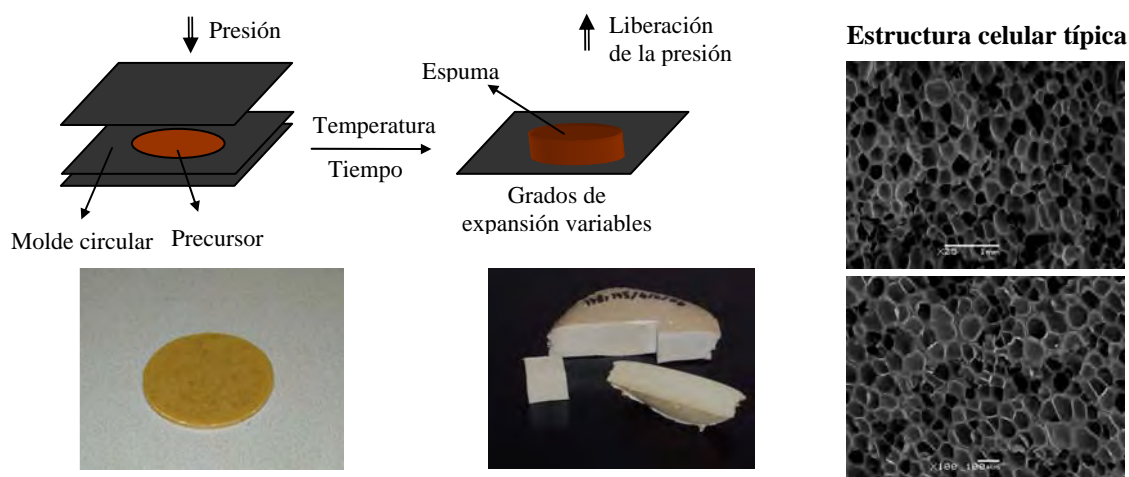


Figura 2.13. Esquema del proceso de espumación química por compresión en una etapa.

Considerando los distintos materiales celulares espumados químicamente por compresión para la preparación de espumas multifuncionales en base polipropileno con propiedades mejoradas, ya sea las propiedades al fuego por incorporación de elevados porcentajes de hidróxido de magnesio, las conductividades eléctrica y térmica (nanofibras de carbono) o la estabilización térmica/propiedades mecánicas (silicatos laminares), se empezarán por detallar las principales características que deben poseer tanto la matriz polimérica como el agente espumante químico de cara a una espumación idónea del material. En el capítulo 3 se considerarán más en detalle los puntos en común así como las diferencias existentes entre cada formulación.

Como comentado anteriormente, y concretando para el caso específico de las poliolefinas (PE y PP), la matriz polimérica empleada en el proceso de espumación por compresión debe cumplir un conjunto de requisitos que hagan factible su espumación, siendo el más importante de ellos la resistencia y elasticidad del material en fundido, ya que una de las principales características de este proceso es que el gas se genera por la descomposición térmica de un aditivo químico a una temperatura superior a la temperatura de fusión del material base. En el caso particular de la espumación química

por compresión, la matriz debe presentar una resistencia en fundido que permita al material mantener atrapado el gas durante su etapa de expansión por liberación de la presión durante el tiempo suficiente para que su superficie se enfríe y el gas no se escape. Así siendo, y en el caso del PE, la estrategia más comúnmente empleada consiste en incrementar la resistencia en fundido del material por entrecruzamiento parcial de las cadenas, bien empleando especies químicas como peróxidos (entrecruzamiento químico) o por entrecruzamiento físico con irradiación de elevada energía. En la siguiente figura se ilustra el superior rango de temperaturas de viscosidad óptima en fundido para espumación del PE entrecruzado (XPE) frente al polímero sin entrecruzar:

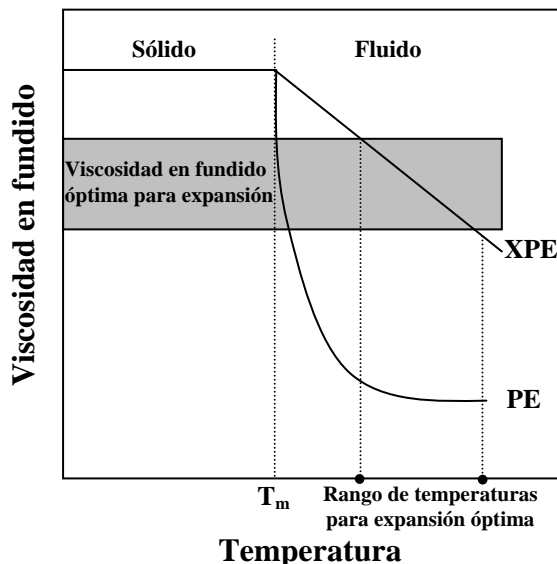


Figura 2.14. Comparativa entre la variación de la viscosidad en fundido con la temperatura para un polietileno sin entrecruzar (PE) y un polietileno entrecruzado (XPE).

En el caso del entrecruzamiento químico empleando peróxidos, se añade un peróxido a la matriz polimérica y espumante químico durante la etapa de composición. Este peróxido debe actuar a una temperatura superior a la de fusión del polímero pero inferior a la de descomposición del espumante, haciendo que cuando empiece la descomposición del espumante el polímero ya se encuentre parcialmente entrecruzado y, como tal, presente una superior resistencia en fundido. Uno de los peróxidos más empleados con PE es el peróxido de dicumilo (DCP), ya que es un sólido a temperatura

ambiente y empieza a actuar a una temperatura ligeramente superior al punto de fusión del PE. En particular, la temperatura de descomposición del DCP es de 171 °C para 1 min de tiempo de media vida y 115 °C para 10 h de tiempo de media vida [11]. El grado de entrecruzamiento del material se consigue controlando la cantidad de peróxido y las temperaturas y tiempos de reticulación del material. A diferencia del entrecruzamiento químico, el entrecruzamiento físico se consigue irradiando el precursor con irradiación de elevada energía en una etapa previa a la de espumación del material. En este caso, el grado de entrecruzamiento se controla por la potencia de irradiación y el tiempo de aplicación de la misma.

Debido a la importancia de la etapa de entrecruzamiento en el comportamiento del material a la hora de espumar, sobre todo en el caso de las espumas de muy baja densidad donde se requiere una elevada resistencia en fundido del polímero, la espumación química por compresión del PE suele constar de dos etapas (por ello comúnmente se refiere el proceso como siendo una espumación por compresión en dos etapas): una primera donde el precursor previamente moldeado es entrecruzado y en algunas ocasiones espumado parcialmente, sobre todo si se pretenden producir espumas de muy baja densidad; y una etapa final de espumación y crecimiento del material hasta el grado de expansión deseado (véase fig. 2.12).

El polipropileno, objeto central de la presente memoria, debido a la linealidad de sus cadenas, presenta una muy reducida resistencia en fundido, dificultando enormemente su espumación [12]. Aunque se realizaron intentos para mejorar su espumabilidad empleando estrategias semejantes a las del PE [13-16], esto es, tratando de incrementar su resistencia en fundido entrecruzando parcialmente las cadenas, es conocida la dificultad en entrecruzar este polímero, siendo la escisión de cadena importante, en última instancia promoviendo la degradación del polímero (ver fig. 2.15).

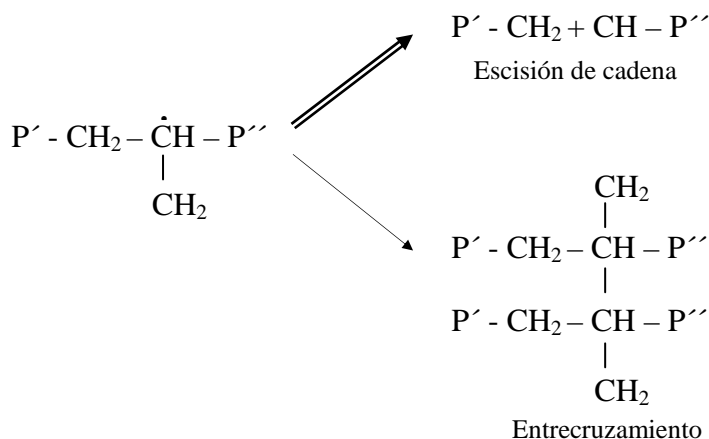


Figura 2.15. Entrecruzamiento vs. escisión de cadena para el PP (adaptado de [11]).

Trabajos posteriores se centraron en encontrar posibles soluciones a la reducida resistencia en fundido del PP y dificultad de entrecruzamiento, en particular en el injerto de ramificaciones, inicialmente realizadas posteriormente a su polimerización y más tarde durante la misma, tratando de emular la estructura ramificada del polietileno de baja densidad (LDPE) [17-19]. Estos desarrollos llevaron en último caso a la producción y comercialización por parte de *Borealis* de los designados polipropilenos de alta resistencia en fundido, comúnmente conocidos como HMS (*High Melt Strength*). El PP-HMS se caracteriza por su elevada resistencia en fundido (ver fig. 2.16), esto es, su excelente comportamiento de espumabilidad, permitiendo su uso incluso en porcentajes inferiores al 50% en peso en conjunto con otros polipropilenos más convencionales de cadena lineal o copolímeros (ver fig. 2.17) en la producción de espumas de reducida densidad (elevado grado de expansión), extendiendo la ventana de espumación [20].

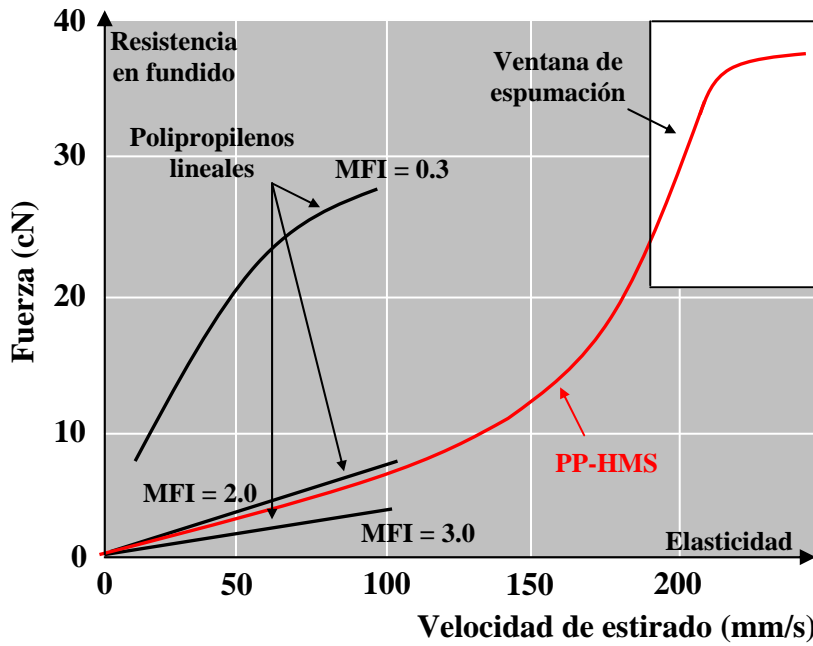


Figura 2.16. Comparativa entre las curvas de reología extensional de polipropileno lineal y del PP-HMS de *Borealis (Daploy WB130HMS)*. Nota: Valores de MFI en g/10 min.

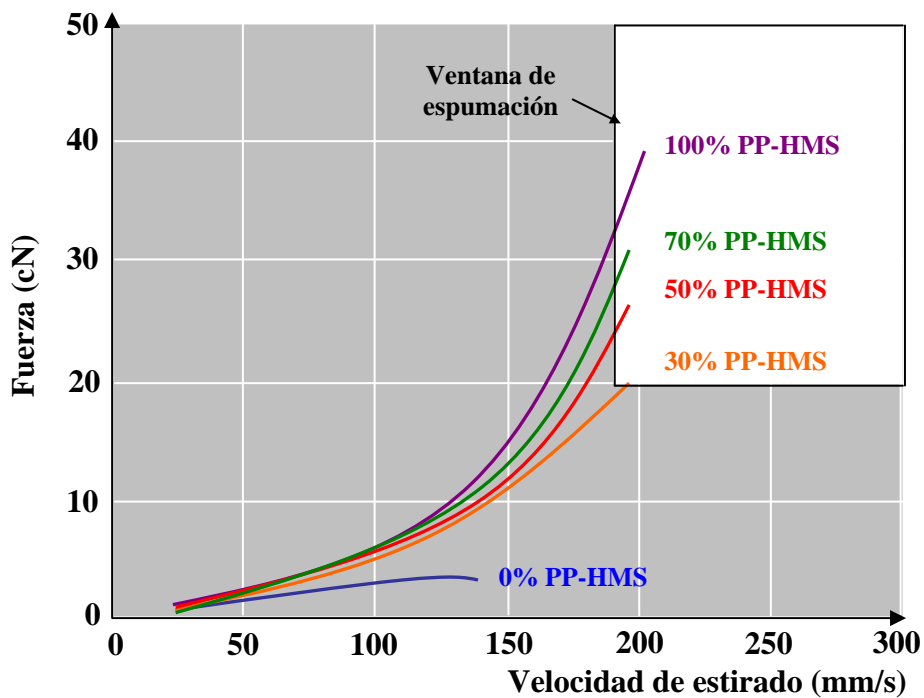


Figura 2.17. Curvas de reología extensional de distintas mezclas de PP-HMS con un copolímero en bloque [21].

Tal como sucede con la selección de la matriz polimérica, en la espumación química por compresión resulta crítica una buena elección del agente espumante químico. De forma resumida se puede decir que este debe cumplir cuatro requisitos en el caso de las espumas poliolefinicas: en primer lugar, debe descomponerse térmicamente a una temperatura superior a la temperatura de fusión de la poliolefina pero inferior a la de descomposición, siendo que cuanto más cercana se encuentre a la de fusión más resistencia en fundido presentará el polímero y, como consecuencia, más capacidad tendrá para “atrapar” las burbujas de gas generadas durante la descomposición; en segundo lugar, el(los) gas(es) generados durante la descomposición debe(n) presentar buena(s) propiedad(es) de solubilidad/difusión en el polímero, siendo que solubilidades muy reducidas pueden limitar considerablemente la expansión del material y coeficientes de difusión elevados pueden conllevar a que el gas se escape muy rápidamente antes de que el material se enfríe y permita estabilizar la estructura celular; en tercer lugar, la cinética de descomposición del espumante químico debe ser lo suficientemente rápida como para evitar la posible degradación termo-oxidativa del material, que puede llegar a ser importante en el caso del PP [22-23], pero no tan rápida, ya que podría conllevar a elevadas presiones del gas, resultando en expansiones casi explosivas. A estos tres criterios de selección, habría que añadir un cuarto y que se refiere a la exotermia normalmente asociada a la gran mayoría de estos agentes espumantes químicos. Si el calor generado por descomposición térmica del espumante es excesivamente elevado, puede degradar la matriz o dificultar la estabilización de la estructura celular por enfriamiento, por lo que se debe elegir un espumante que además de los tres criterios anteriores no genere un exceso de calor.

Considerando estos cuatro criterios de selección, se ha optado en el caso de las espumas producidas por compresión por el agente espumante químico exotérmico más empleado en la espumación de espumas poliolefinicas: la azodicarbonamida (ADC). La azodicarbonamida es una amida que empieza a descomponer térmicamente a unos 200-220 °C (sin activar), siendo que tanto su temperatura inicial como cinética de descomposición dependen de la presencia o no de sales u óxidos metálicos (estearato de zinc, óxido de zinc, entre otros), que actúan activando térmicamente su descomposición, o incluso de fases secundarias, que permiten reducir su temperatura de descomposición hasta 150 °C [24]. En la fig. 2.20 se aprecian las diferencias en la cinética de

descomposición comparando isotermas de descomposición de la azodicarbonamida sin activar y activada con ZnO. La azodicarbonamida genera una mezcla de gases durante su descomposición, siendo el principal el  $N_2$  (65% en peso), además de residuos sólidos. Las principales características de la azodicarbonamida son presentadas en la tabla 2.1 y las reacciones primarias y secundarias de descomposición en la fig. 2.19.

Tabla 2.1. Principales características de la azodicarbonamida (adaptado de [11]).

Nombre	$T_d$ (°C)	Volumen de gas generado (cm <sup>3</sup> /g)	Productos de descomposición	
			Gases	Sólidos
Azodicarbonamida (ADC)	200-220	200-300	36% en peso, de los cuales: $N_2$ – 65% CO – 32% CO <sub>2</sub> – 3%	64% en peso <i>Biuret</i> : $T_d = 240$ °C Ácido Cianúrico: $T_d = 350$ °C <i>Urazole</i> : $T_m = 240$ °C

$T_d$ : temperatura de descomposición térmica;  $T_m$ : temperatura de fusión

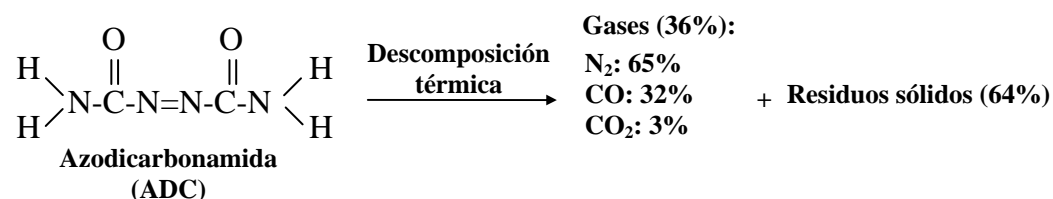
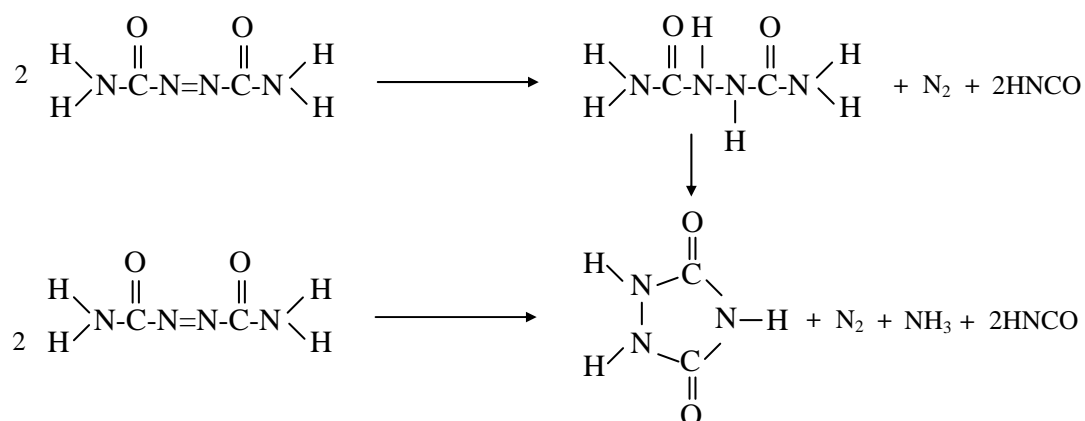


Figura 2.18. Descomposición térmica de la azodicarbonamida en aire.

**Descomposición primaria:**



**Descomposición secundaria:**

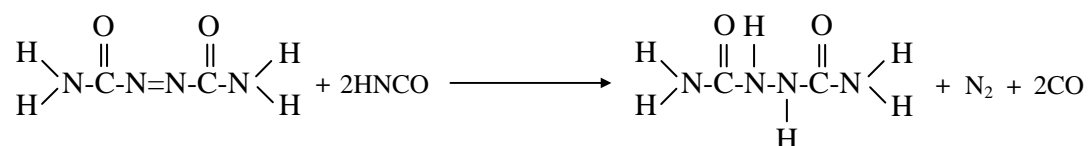


Figura 2.19. Reacciones primarias y secundarias de descomposición térmica de la azodicarbonamida en aire (adaptado de [24]).



Otras reacciones secundarias con ácido isocianúrico (HNCO) conllevan a la formación de residuos sólidos como ácido cianúrico y urea y, en presencia de humedad ( $H_2O$ ), de dióxido de carbono y amoníaco [24].

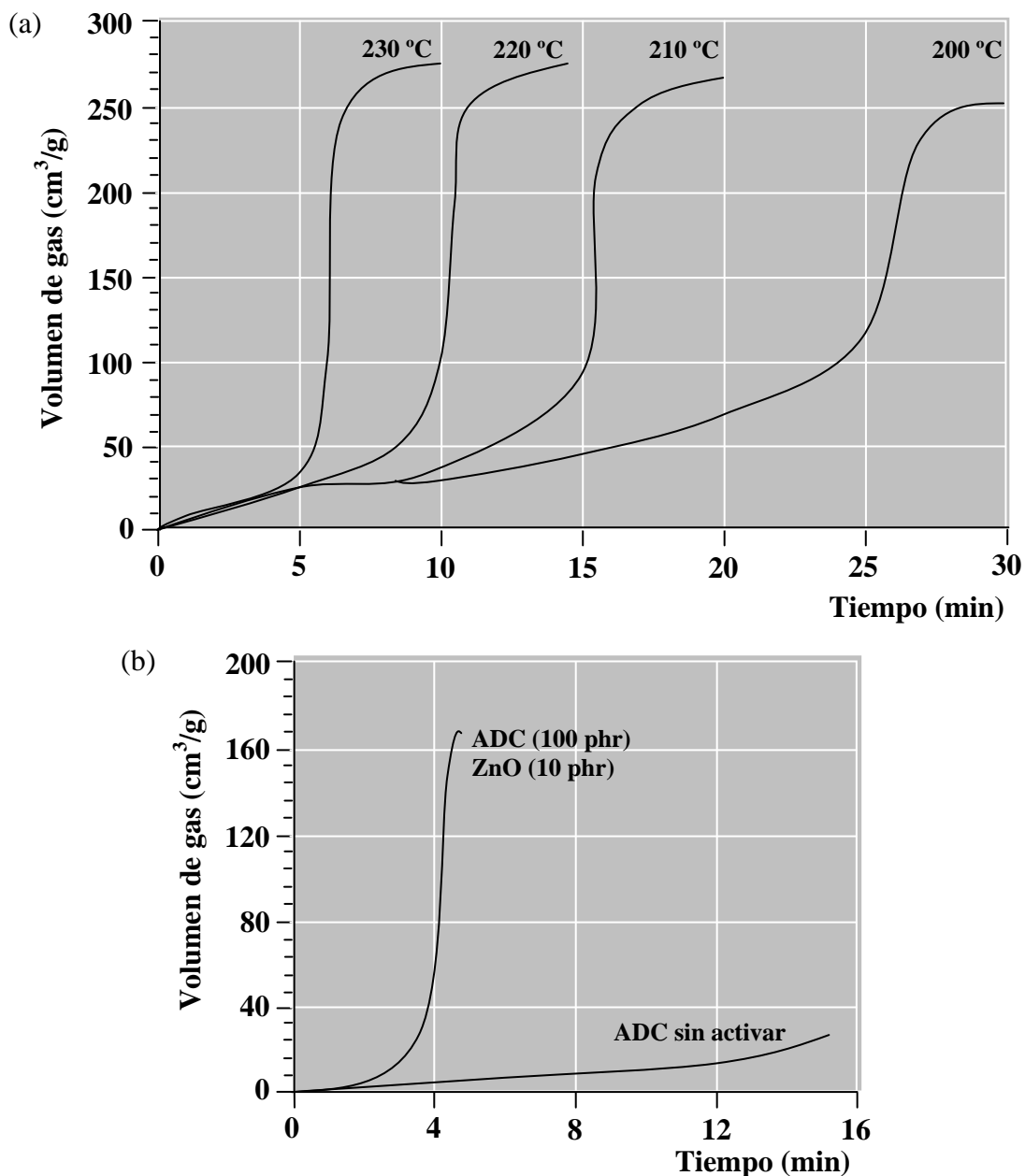


Figura 2.20. (a) Isotermas de descomposición de la azodicarbonamida sin activar (adaptado de [24]) y (b) comparativa entre la isoterma de descomposición de la ADC sin activar y activada con ZnO a 185 °C (adaptado de [1]).

Otra de las características que afecta al comportamiento de descomposición del espumante y por lo tanto a la expansión y uniformidad de la espuma es el tamaño de partícula del espumante. Tamaños de partícula elevados dificultarán la distribución/dispersión durante la etapa de composición, favoreciendo la formación de agregados en el polímero y promoviendo la posterior anisotropía celular por crecimiento no uniforme en zonas localizadas. En la siguiente figura se presentan las isoterms de descomposición de la ADC sin activar a 150 °C para distintos tamaños de partícula.

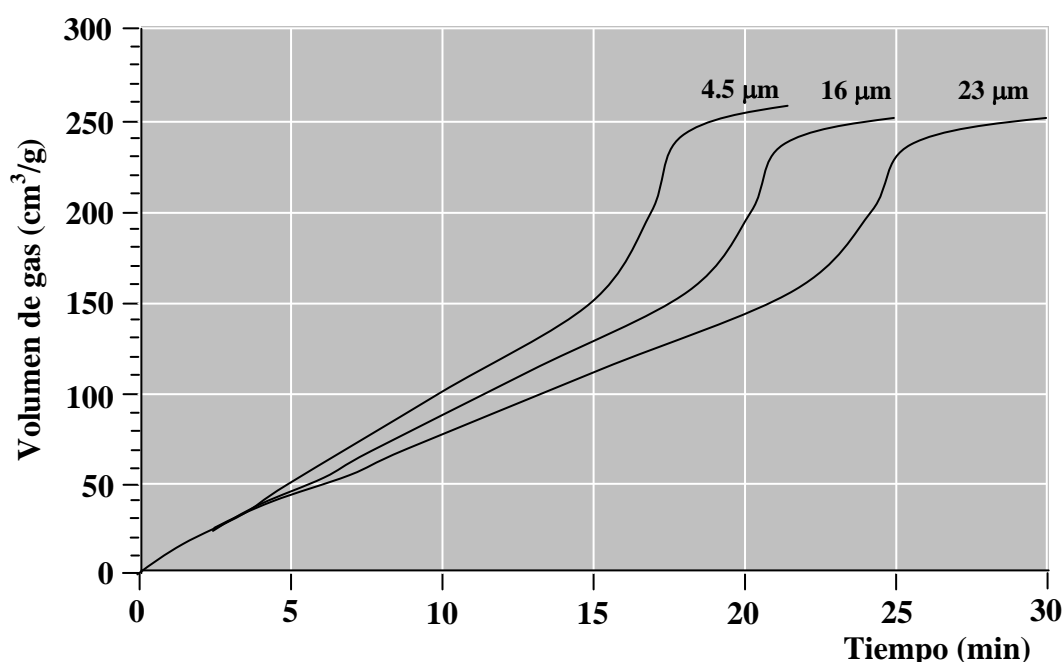


Figura 2.21. Influencia del tamaño de partícula en la cinética de descomposición de la azodicarbonamida (isoterms a 150 °C) (adaptado de [1]).

La espumación química por compresión constituye un proceso de espumación muy versátil de cara a la producción de espumas de celda cerrada de densidad media-alta como las presentadas en la presente memoria, ya que permite regular fácilmente la expansión del material por la cantidad de espumante y control de las variables de proceso (temperatura, tiempo y presión). Esta situación facilita el estudio de incorporar refuerzos de dimensión nanométrica, posibilitando el análisis de su influencia en el comportamiento de espumación, estructura celular y propiedades finales de la espuma, así como el propio efecto del proceso de espumación en la distribución y dispersión de las partículas.

Aunque presente algunas desventajas frente a otros procesos de espumación física empleados para fabricar espumas estructurales de densidad media-alta, como el hecho de presentar residuos sólidos procedentes de la descomposición térmica del agente espumante (véase tabla 2.1), o una estructura celular parcialmente anisotrópica con celdas más pequeñas en las zonas cercanas a la superficie o incluso ligeramente achatadas, este proceso permite la producción de piezas con espesores de hasta 120 mm con tamaños de celda en el rango micrométrico [11]. Comparativamente, el proceso de espumación física por disolución de gas es un proceso mucho más lento, debido a los elevados tiempos requeridos para disolver el gas en el polímero, de esta manera limitando los espesores y posibles geometrías del producto final. Asimismo, el proceso de espumación por inyección de tipo *Mucell*<sup>®</sup> se encuentra limitado a la producción de materiales de densidad  $> 300 \text{ kg/m}^3$  [25]. Además, y aunque en la espumación química por compresión se hayan empleado en todo momento moldes relativamente pequeños y sencillos para preparar y posteriormente caracterizar las espumas, este proceso permite un fácil *scale-up* para producir componentes espumados de elevada complejidad y espesor cambiando el molde, cosa difícil de conseguir en el proceso de inyección por el coste asociado a cada molde.

Diversas publicaciones han considerado el estudio de la espumación por compresión de polietileno entrecruzado (XPE) empleando azodicarbonamida (ADC) como agente espumante químico, en particular analizando la incorporación de distintos porcentajes de agente de entrecruzamiento y de ADC [26-29]. Se observó una disminución del grado de expansión al incrementar la cantidad de agente de entrecruzamiento [30], así como del tamaño de celda al incrementar tanto el peso molecular del polímero como la concentración de espumante [31]. Asimismo, diversos trabajos han considerado el estudio de la cinética de espumación de sistemas de tipo LDPE/agente de entrecruzamiento/ADC [32] y algunos modelos teóricos han sido usados para predecir la densidad de la espuma en base a la formulación inicial [29]. A estos estudios habría que incluir el efecto de añadir copolímeros etilénicos, como por ejemplo el efecto de la proporción de EVA (copolímero de etileno y acetato de vinilo) en mezclas espumadas entrecruzadas de LDPE/EVA [33]. El módulo elástico en condiciones tanto estáticas como dinámicas, así como la estabilidad térmica de las

espumas se vio disminuida al incrementar la cantidad de EVA, mientras que la expansión térmica y factor de pérdidas a bajas temperaturas se vieron incrementados.

Muchos trabajos iniciales dedicados al estudio de la espumabilidad por compresión de materiales en base PP se centraron en la mejora de su reducida resistencia en fundido. En el caso del sector del envasado y embalaje, donde se requieren elevados grados de expansión, la estrategia comúnmente empleada consiste en mezclar el PP con otras poliolefinas, normalmente copolímeros etilénicos de bajo punto de fusión como el EVA o copolímeros de etileno-octeno [34], o emplearlo en forma de copolímero al azar con un reducido contenido de etileno [35].

Sin embargo, y para aprovechar las principales ventajas del PP frente al PE para producir espumas de densidad media-alta para aplicaciones estructurales, entre las que destacan su superior rigidez, resistencia y temperatura de uso, conviene emplear el PP en forma de homopolímero. Esto se logró con el desarrollo de los ya indicados grados de alta resistencia en fundido (PP-HMS), donde el PP presenta una resistencia en fundido mejorada por la colocación de ramificaciones largas en la cadena principal. Diversos trabajos han demostrado que el empleo de estos grados permite incrementar el grado de expansión y la uniformidad celular, retrasando la coalescencia celular y globalmente extendiendo la ventana óptima de espumación [20]. Además, se ha estudiado el efecto de incorporar diferentes nucleantes y agentes de espumación en la eficacia de nucleación y densidad celular resultante [12,36-37]. Tanto el grado de expansión como la densidad final de la espuma han sido ampliamente estudiados [38-41], así como el efecto de la nucleación en la etapa de crecimiento celular, en particular empleando talco [42].

#### *2.4.2. Espumación física por disolución de gas.*

Una de las principales particularidades del proceso de espumación por disolución de gas es la de posibilitar la producción de espumas isotrópicas con tamaños de celda en el rango micrométrico. Estos materiales celulares se conocen por el nombre de espumas microcelulares. Debido a su importancia y al hecho de que parte de las espumas producidas por disolución de gas de la presente memoria muestran este tipo de estructura, el concepto y forma de obtención de estas espumas microcelulares es presentado a continuación.

El concepto de **espuma microcelular**, introducido a principios de los años 80 [43], fue ideado como una posible estrategia de reducción de la cantidad de plástico requerida para la pieza manteniendo un balance de propiedades mecánicas (resistencia al impacto, tenacidad, fatiga, entre otras) que no es posible de conseguir ni con los respectivos sólidos ni con espumas consideradas más convencionales [44].

Debido a las particularidades de su estructura celular, en que se desean que las celdas sean lo más uniformes posibles y con tamaños comparables a los defectos del propio material (tamaños de celda  $< 10 \mu\text{m}$ ), las espumas microcelulares requieren de algunas condiciones particulares de producción. Los reducidos tamaños de celda y elevadas densidades celulares ( $> 10^9$  celdas/cm<sup>3</sup>) se consiguen con muy elevadas velocidades de nucleación y elevadas concentraciones de gas (sobresaturación) [44]. El agente espumante suele ser de tipo físico, en particular un gas inerte como el N<sub>2</sub> o el CO<sub>2</sub>. Por otra parte, la nucleación suele ser de tipo heterogéneo, inducida por la presencia de agentes nucleantes como talco, aunque en algunos casos predomine la nucleación homogénea inducida por las fuertes caídas de presión aplicadas durante las etapas de nucleación y crecimiento celular. La nucleación, tanto heterogénea como homogénea, ha sido analizada en detalle en la sección 2.3. En el caso de que predomine la nucleación homogénea, entraría en juego un segundo parámetro clave junto con la caída de presión ( $\Delta P$ ): la velocidad de caída de presión ( $\Delta P/\Delta t$ ). Así, para lograr una densidad celular de  $10^9$  celdas/cm<sup>3</sup> hace falta una velocidad de caída de presión muy elevada de al menos 1 GPa/s, dificultando muchas veces la producción de espumas microcelulares en procesos donde predomine la nucleación homogénea. Así, se suelen dispersar partículas inorgánicas en la matriz polimérica para inducir una nucleación heterogénea. En este caso, se necesitarían de al menos  $10^9$  puntos (partículas)/cm<sup>3</sup> para generar una espuma microcelular, más fácil de conseguir si se logra una adecuada dispersión de las partículas del nucleante durante la etapa de composición.

En lo que toca a la **sobresaturación**, esta se consigue por la rápida caída de presión, ya sea por descompresión de un gas presente en un autoclave, o a la salida de la boquilla de una extrusora en un proceso de espumación física por extrusión directa. En la fig. 2.22a se presenta el diagrama de solubilidad de varios gases en PP. Asimismo, se representan las condiciones de la mezcla polímero-gas durante las varias etapas de un proceso de espumación física por extrusión, y que permiten explicar cómo se alcanza la

sobresaturación de la mezcla y la posterior espumación del material (fig. 2.22b). El polímero es alimentado a la extrusora a una temperatura y presión reducidas (A), siendo progresivamente calentado y presurizado (B). Por otra parte, el gas es alimentado a una elevada presión para incrementar su solubilidad con el polímero fundido (B-C). La mezcla del gas con el polímero fundido suele resultar en una ligera reducción en el estado de saturación previo a la entrada de la mezcla en la boquilla de la extrusora (D). El flujo adiabático a través de la boquilla origina un estado metaestable de sobresaturación por la caída de presión brusca (D-E), nucleando de forma casi instantánea las celdas y garantizando el posterior crecimiento de las mismas [4]. El principio de sobresaturación es igualmente aplicable al proceso de espumación por disolución de gas como el empleado en la presente memoria. La principal diferencia frente a la espumación microcelular por extrusión estaría en que la sobresaturación del polímero se realiza en estado sólido, requiriendo de presiones de gas más elevadas y tiempos de solubilización más elevados para garantizar la saturación de la muestra. Una vez saturada la muestra, la espumación se alcanza por la brusca caída de presión originada por la descompresión del gas.

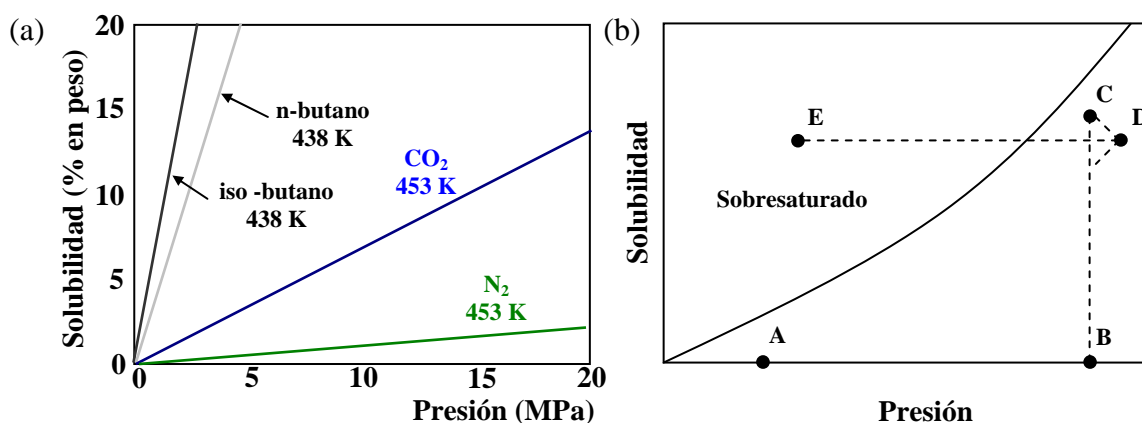


Figura 2.22. (a) Comparativa entre la solubilidad de algunos gases empleados como espumantes físicos en PP y (b) diagrama de estado de un espumante en un proceso de espumación física por extrusión (adaptado de [4]).

En algunos casos particulares, como en los procesos de espumación física por extrusión e inyección, y de forma a incrementar aún más la solubilidad del gas con el polímero fundido y eliminar posibles fluctuaciones e inhomogeneidades debidas a un

mezclado insuficiente de ambos componentes, el gas es alimentado en un estado intermedio entre el gaseoso y el líquido que se designa **estado supercrítico** (*Supercritical Fluid*, SCF). El estado supercrítico se alcanza cuando el gas se encuentra en estado fluido por encima de su temperatura y presión críticas, incrementando enormemente su solubilidad en fluidos viscosos como polímeros fundidos. El gas más empleado en condiciones supercríticas es el dióxido de carbono, sobre todo debido a su reducida temperatura crítica (31.1 °C). En la fig. 2.23 se presenta el diagrama de fases del dióxido de carbono, indicando el punto crítico (temperatura crítica,  $T_c \approx 31$  °C, y presión crítica,  $P_c \approx 74$  bar).

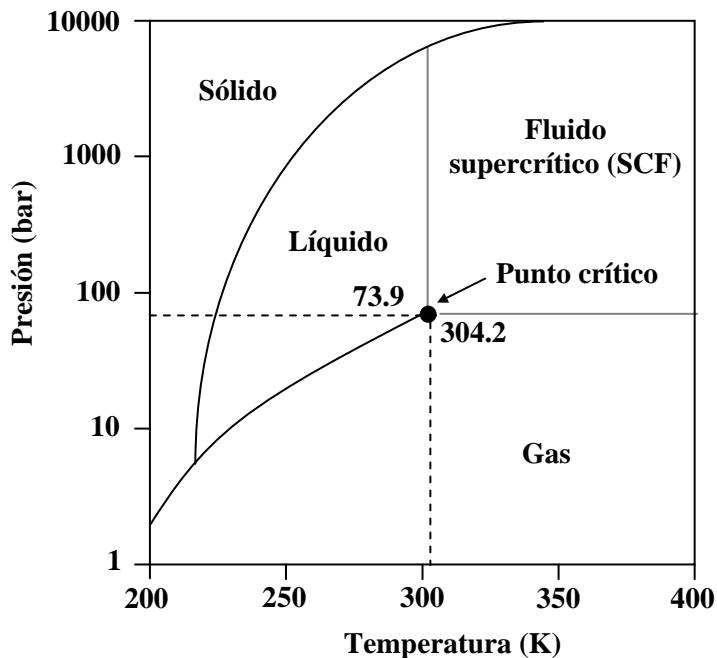


Figura 2.23. Diagrama de fases presión-temperatura del dióxido de carbono.

Aunque se lograron grandes mejoras a nivel industrial con el desarrollo del proceso de inyección de espumas microcelulares, conocido por proceso *Mucell*<sup>®</sup> y desarrollado por la empresa Trexel, Inc. [25], en que se introduce N<sub>2</sub> en estado supercrítico ( $T_c = -147$  °C y  $P_c = 34$  bar) en la unidad de inyección mezclándolo con el polímero fundido, dejando que el material expanda en el interior del molde por descompresión, este se encuentra limitado a la producción de espumas de elevada densidad (reducciones de peso máximas de un 25%) y estructuras celulares en que el tamaño de celda es menor cerca de la superficie, incluso generando pieles sólidas por

enfriamiento rápido del material por contacto con las paredes del molde (espumas estructurales). El proceso de espumación por disolución de gas, aunque de momento poco apelativo a nivel industrial, permite la producción de un rango mucho más amplio de espumas, con densidades que pueden oscilar entre las obtenidas por el proceso de inyección (espumas de alta densidad, 500-750 kg/m<sup>3</sup>) e inferiores a los 50 kg/m<sup>3</sup> (espumas de baja densidad), además de varios tipos de estructura celular (tamaños de celda, anisotropía celular e incluso estructuras de celda abierta o cerrada). La versatilidad de este proceso despertó nuestro interés y nos llevó a considerarlo como método para la producción de espumas en base PP con un amplio rango de densidades y de estructuras celulares, para su posterior estudio y caracterización.

Dos posibles estrategias pueden ser empleadas cuando se considera la espumación de un material polimérico por disolución de gas: en primer lugar, el proceso desarrollado e implementado comercialmente por la empresa *Zotefoams* [2], donde después de una etapa previa de composición y preparación del material (extrusión de lámina y, por ejemplo en el caso del PE, entrecruzamiento por irradiación de elevada energía), el material es espumado en dos etapas: una primera donde se disuelve el gas en el polímero a elevada presión (200-1000 bar) durante largos tiempos y una segunda donde se expande el material por calentamiento a una temperatura superior a la de transición vítrea del material sobresaturado en un segundo autoclave a baja presión, permitiendo una expansión uniforme del mismo (ver fig. 2.24). La fuerza motriz detrás de la nucleación de las celdas es la reducción en la solubilidad del gas en el polímero al subir la temperatura [45]. Este proceso, aunque permite un control preciso de la estructura celular (tamaños de celda uniformes y pequeños) y elevados grados de expansión, requiere de mucho tiempo y es bastante costoso, estando limitado, debido a la reducida solubilidad del N<sub>2</sub> en polímeros, en lo que toca al espesor final de la espuma [46]. Si se tiene en cuenta la siguiente expresión:

$$t_D \sim \frac{l_D^2}{D}, \quad (2.5)$$

donde  $t_D$  es el tiempo de difusión del gas,  $l_D$  es la longitud de difusión y  $D$  el coeficiente de difusión o difusividad, que en el caso del N<sub>2</sub> es de aproximadamente 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s en



una poliolefina [47], llegamos a que serían necesarias 3 horas para fabricar una espuma de 1 mm de espesor y ya nos iríamos a los varios días para producir una de 1 cm.

Tabla 2.2. Tiempos de difusión estimados para varios espesores y difusividades.

Espesor	Difusividad ( $D$ )			
	$10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	$10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$	$10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
1 $\mu\text{m}$	$10^{-3} \text{ s}$	0.01 s	0.1 s	1 s
10 $\mu\text{m}$	0.1 s	1 s	10 s	100 s
50 $\mu\text{m}$	2.5 s	25 s	4 min	42 min
100 $\mu\text{m}$	10 s	100 s	17 min	3 h
250 $\mu\text{m}$	63 s	10 min	2 h	17 h
500 $\mu\text{m}$	4 min	42 min	7 h	3 días
750 $\mu\text{m}$	9 min	94 min	16 h	7 días
1000 $\mu\text{m}$	17 min	3 h	28 h	12 días

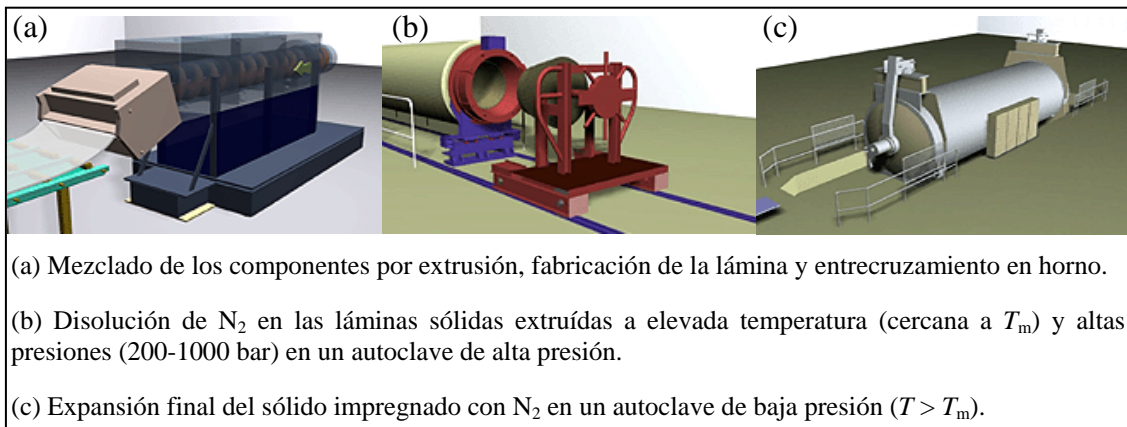


Figura 2.24. Esquema con las tres etapas del proceso de disolución de  $\text{N}_2$  por lotes empleado por la empresa *Zotefoams* (adaptado de [48]).

Una segunda estrategia consiste en espumar el material en una única etapa controlando la caída de presión aplicada durante la descompresión del gas. Este proceso se conoce por el nombre de *pressure-quench method* [47] y permite reducir los tiempos de espumación, no sólo porque la nucleación y crecimiento celulares se realizan controlando la velocidad de caída de presión y las presiones residuales, pero también porque el  $\text{CO}_2$  presenta una superior solubilidad y difusión en polímeros que el  $\text{N}_2$  (véase fig. 2.22a) y como tal reduce el tiempo necesario para sobresaturar la muestra. En la fig. 2.25 se presenta un esquema del proceso de espumación por disolución de gas

empleado en la presente memoria, así como las estructuras celulares típicas que se pueden obtener, desde espumas microcelulares hasta espumas con estructuras celulares altamente anisotrópicas de tipo nido de abeja (*honeycomb*).

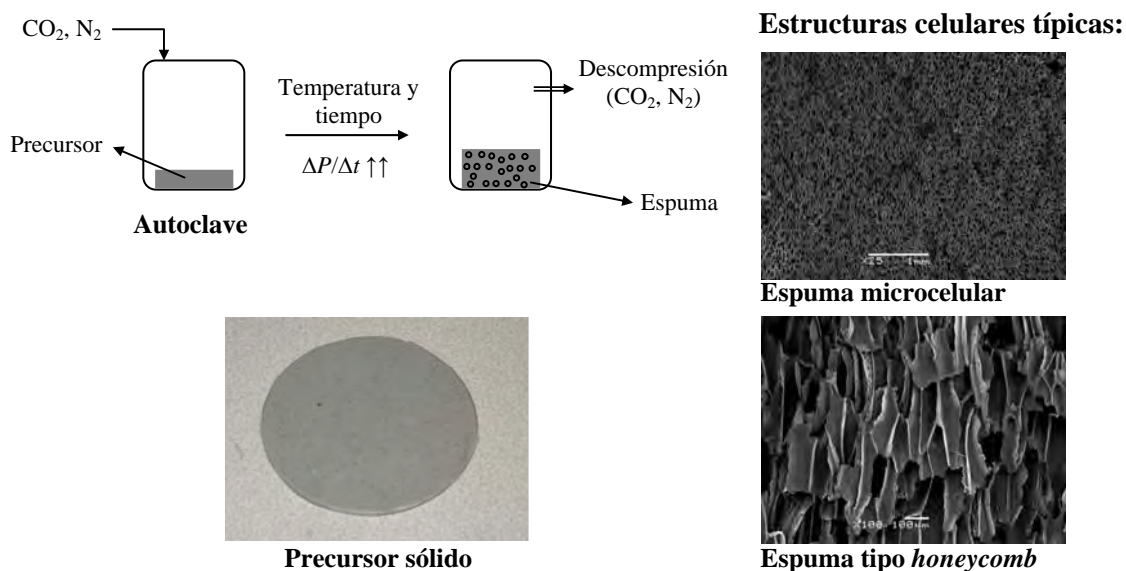


Figura 2.25. Esquema del proceso de espumación *pressure-quench* por disolución de gas.

A grandes rasgos se pueden distinguir tres grandes procesos de espumación de poliolefinas empleando un agente espumante físico: inyección de espumas microcelulares (*Mucell*<sup>®</sup>), espumación física por extrusión y espumación física por disolución de gas. Dentro de este último, y como se había comentado con anterioridad, dependiendo de cómo se realiza la expansión del material, se distingue entre el proceso de disolución de gas designado en estado sólido o por lotes y el proceso de expansión por control de la caída de presión (*pressure-quench*). De estos dos, sólo el primero es usado a nivel industrial por la empresa *Zotefoams*, siendo que el segundo ha sido empleado en diversas publicaciones en los últimos años.

El proceso de **inyección de espumas microcelulares** (*Mucell*<sup>®</sup>), ha sido usado ampliamente tanto en la industria como en trabajos de investigación en los últimos años para producir espumas microcelulares de elevada densidad e incluso espumas estructurales, en que la estructura de la espuma se asemeja a la de un material sándwich, con un núcleo ligero espumado y dos pieles (superior e inferior) de material sólido. De hecho, es el proceso más extendido para la producción de espumas poliméricas

microcelulares [49]. Así, desde un punto de vista industrial cabe destacar que la tecnología de espumación microcelular por inyección empleando  $N_2$  en estado supercrítico como espumante ha sido comercializada a través de la venta de licencias por parte de la empresa Trexel Inc. a varias compañías, entre las que destacan *Arburg*, *Battenfeld*, *KraussMaffei Berstorff* y *Engel* en Alemania y Austria, *Italtech* en Italia, *Milacron* en EEUU o *Mitsubishi* y *Toshiba* en Japón.

Por otra parte, algunos investigadores se han centrado en la optimización del diseño del molde de inyección y de los parámetros de procesado para controlar la morfología de espumas estructurales de PP. En particular, se han considerado y analizado como parámetros que afectan el acabado superficial y morfología final de las partes espumadas (fracción de gas y estructura celular) la temperatura de espumación, la presión de inyección, la temperatura del molde y el grado de expansión [50-51]. Se ha establecido que una de las principales ventajas de la espumación por inyección empleando un gas en estado supercrítico frente a agentes espumantes químicos se encuentra en la facilidad de procesado debido a una disminución de la viscosidad en fundido por disolución del gas en la matriz polimérica, permitiendo reducciones importantes tanto de las presiones de inyección y mantenimiento, por tanto posibilitando el uso de inyectoras de menor fuerza de cierre, como del tiempo de ciclo [52-53]. Posibles problemas relacionados con la dificultad en obtener estructuras microcelulares uniformes en materiales semicristalinos han sido solucionados bien por un control adecuado de las temperaturas de espumación y de molde, o bien empleando mezclas de polímeros que permiten reducir la cristalinidad [51].

La **espumación física por extrusión** es un proceso que, tal como sucede con el proceso *Mucell*<sup>®</sup>, mezcla un gas en condiciones supercríticas con un polímero en estado fundido. Las principales diferencias frente al proceso *Mucell*<sup>®</sup> están en que el gas es mezclado progresivamente con la mezcla fundida en una extrusora primaria (de simple o de doble husillo), siendo esta mezcla posteriormente enfriada paulatinamente en una segunda extrusora por forma a incrementar la resistencia en fundido del material a la hora de dejar que nucleee y crezca por despresurización rápida a la salida de la boquilla, además de facilitar la estabilización final de la espuma por enfriamiento. Al sistema de dos extrusoras en línea se le conoce comúnmente por el nombre de sistema *tandem* de extrusión (fig. 2.26). A nivel industrial, la espumación física por extrusión empleando

tanto gases inertes menos solubles en plásticos como el  $\text{CO}_2$  y sobre todo hidrocarburos más solubles como el iso-butano o el n-pentano, es ampliamente usada en la producción de plásticos espumados con forma de tubo, varilla, lámina y película, dependiendo de la geometría de la boquilla, llegando a producciones de hasta 450 kg/h, aunque valores más típicos se encuentran entre los 120 y los 150 kg/h [54-55]. La tecnología para la producción de espumas plásticas convencionales empleando este proceso, sobre todo aplicada a poliolefinas y PS, se encuentra disponible por parte de fabricantes como *Reifenhauer* (líneas de extrusión *RElcell*) y *KraussMaffei Berstorff* (líneas de extrusión *Schaumex* y *Schaumtandex*).

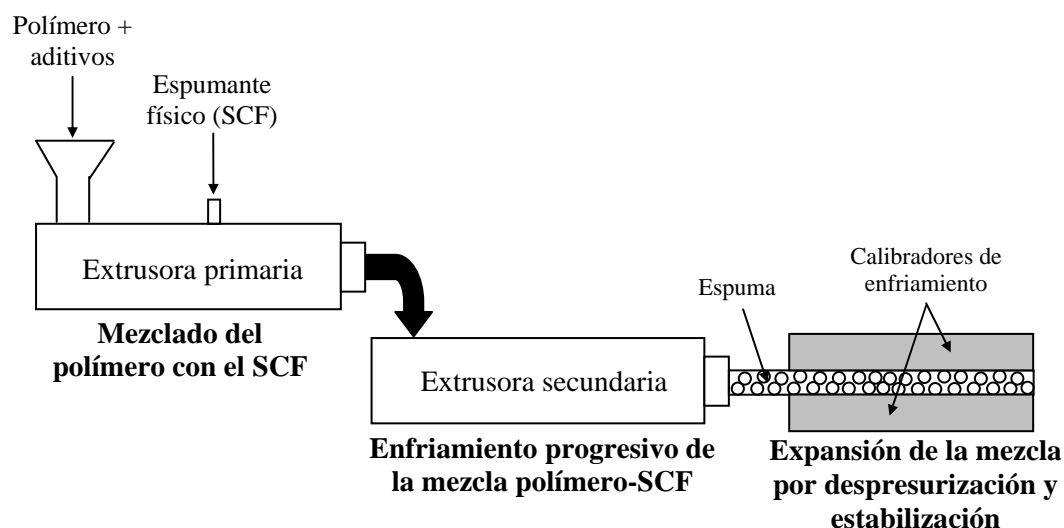


Figura 2.26. Esquema de un proceso *tandem* de espumación física por extrusión.

Por otro lado, y aunque se comercialicen espumas de PS con tamaños de celda en el rango micrométrico y algunos productos de poliolefinas en forma de tubos, no existe un proceso estándar que permita fabricar espumas extruídas plásticas con una estructura microcelular. La implementación de la tecnología microcelular en maquinaria estándar de extrusión se ve dificultada por cambios requeridos en una parte importante de la maquinaria, como pueden ser los husillos, el acople de un sistema de inyección de gas en condiciones supercríticas o la adecuación de la boquilla para generar caídas de presión en torno a 1 GPa/s. Por ejemplo, en extrusoras convencionales, donde se pueden alcanzar presiones del fundido de hasta 250 bar, se requieren de boquillas de 0.46 mm de diámetro y 12.75 mm de longitud, dando lugar a productividades extremadamente

reducidas [56]. Además, no sólo la boquilla debe estar refrigerada para evitar fenómenos de coalescencia o escape de gas a la salida de la extrusora y permitir que la pieza tenga un buen acabado superficial, siendo difícil controlar el espesor final de la piel generada por enfriamiento de la superficie de la espuma, sino que durante el procesado se genera una orientación en la dirección de extrusión que puede ser perjudicial. Todas estas modificaciones resultan ser específicas para un determinado plástico, haciendo con que este proceso sea extremadamente costoso. Asimismo, es esencial que el gas en estado supercrítico se mezcle de forma homogénea con el polímero fundido para dar lugar a una disolución monofásica y no simplemente a una mezcla de dos fases.

Aunque apenas se emplee a nivel industrial para la producción de espumas microcelulares, el proceso de extrusión física es utilizado en estudios científicos de manera habitual. En particular se prepararon nanocompuestos microcelulares empleando nanopartículas laminares de montmorillonita [57-59]. Se analizó la influencia de los parámetros de procesado, en particular de la temperatura de la boquilla y de la velocidad de giro de los husillos, así como de la cantidad de arcilla, en la estructura celular de los materiales espumados. El empleo de pequeñas cantidades de una arcilla laminar (0.05-5% en peso) resultó en la disminución del tamaño de celda e incremento de la densidad de celdas, aunque el valor más elevado de densidad celular se alcanza con la exfoliación de las láminas para una misma concentración de arcilla ( $\approx 10^9$  celdas/cm<sup>3</sup>), asociada al efecto de nucleación heterogénea de las láminas de arcilla dispersadas. Asimismo, la presencia de las láminas exfoliadas de arcilla ayudó a estabilizar la estructura celular durante la etapa de expansión, limitando la coalescencia de celdas y colapso celular, así como posibles pérdidas de gas por difusión debido a las mejores propiedades-barrera de los nanocompuestos. Mejoras sutiles en la exfoliación de las láminas han sido observadas compatibilizando la matriz y la arcilla con un polímero de injerto con anhídrido maleico, observándose un óptimo de concentración de arcilla a partir del cual no se observan incrementos en la densidad celular.

En lo que toca al proceso de **espumación física por disolución de gas**, dependiendo de cómo se procede a la expansión del material, sobre todo en lo que toca al mecanismo de generación de las celdas y posterior crecimiento, se distinguen dos técnicas ligeramente distintas dentro de este proceso: la primera, en que se controla la

expansión del material en un proceso de dos etapas, con una etapa inicial de disolución del gas a muy elevada presión y una segunda de expansión del material por calentamiento de la muestra previamente sobresaturada de gas; y la segunda, también conocida por el nombre de método *pressure-quench*, en que tanto la nucleación de celdas como su posterior crecimiento se consigue por control de la rápida caída de presión durante la despresurización del gas presente en el autoclave. De estas dos, sólo la primera se emplea a nivel industrial, en particular por la empresa *Zotefoams* para la preparación de diversos tipos de láminas espumadas de poliolefinas. Tanto en esta sección, en la que se han considerado en detalle las metodologías empleadas para la producción de espumas tanto convencionales como microcelulares por disolución de gas a elevada presión, como en la sección 4.2 de resultados experimentales, donde se presentan los principales resultados de las espumas microcelulares de PP preparadas por un proceso de tipo *pressure-quench* de disolución de CO<sub>2</sub> a elevada presión, se tienen en cuenta las principales particularidades y estado del arte de este tipo de espumas.

## **2.5. Relaciones entre la estructura y las propiedades.**

Es bien sabido que, junto con otras características como la naturaleza química del polímero base, el conocimiento de la estructura celular del material celular permite en gran medida conocer su comportamiento, tanto térmico como mecánico, y por extensión su campo de aplicaciones.

Así, por una parte, cabe destacar los distintos procesos de espumación comúnmente empleados para la producción de espumas poliolefinicas, ya que de ellos dependerá en gran medida la estructura celular desarrollada, esto es, tamaños y anisotropías celulares, y por ende espesores de pared, fracción de sólido en las aristas, entre otros parámetros celulares. De forma resumida, las espumas producidas por extrusión directa, ya sea fabricadas por la espumación posterior de las láminas extruídas por descomposición térmica de un espumante químico o por descompresión brusca a la salida de la boquilla de la mezcla del polímero fundido con un agente espumante físico añadido en una etapa intermedia a la extrusora, tienden a presentar una estructura celular marcadamente anisotrópica con las celdas alargadas en la dirección de flujo de salida del material de la extrusora [60]. La espumación por inyección, aún estando limitada a la producción de espumas de media-elevada densidad (grados de expansión

máximos comprendidos entre 1.5 y 2), permite la producción de espumas microcelulares (proceso *Mucell*<sup>®</sup> de espumación por disolución de N<sub>2</sub> supercrítico [25]). La estructura celular de este tipo de espumas se caracteriza por una anisotropía celular a lo largo del espesor de la pieza con celdas más pequeñas cerca de las pieles del material debido al enfriamiento por contacto con las paredes del molde de inyección. Las espumas poliolefínicas producidas por espumación química por compresión presentan una estructura celular que se caracteriza no sólo por su reducido tamaño de celda, en determinados casos en el rango micrométrico, pero igualmente por su anisotropía celular, con celdas más pequeñas o incluso con una forma achatada en las zonas más cercanas a la superficie interna del molde de espumación [10]. Esta anisotropía celular es resultado del proceso de espumación, en que o bien se coloca un exceso de material en el molde o un exceso de espumante químico que resulta en el choque del material con la superficie superior del molde durante la etapa de expansión, y por tanto en un enfriamiento rápido del material (celdas más pequeñas en la parte superior) o incluso en el alargamiento lateral de las celdas. En cualquier caso, la expansión del material a temperaturas elevadas por efecto de descompresión rápida tiende a originar una estructura celular con las celdas ligeramente orientadas en la dirección de liberación de la presión. A la anisotropía celular hay que añadir igualmente la presencia de residuos sólidos procedentes de la descomposición térmica del agente espumante químico. Por último, las espumas poliolefínicas producidas por métodos discontinuos de disolución de gas, en particular por el método de lotes de disolución de N<sub>2</sub>, se caracterizan por no presentar residuos sólidos característicos de la espumación química, y por su estructura celular homogénea con celdas isotrópicas de tamaño micrométrico, comúnmente < 10 µm. Dependiendo del grado final de expansión, la forma de las celdas puede variar entre la predominantemente esférica ( $\rho \geq 300 \text{ kg/m}^3$ ) y la poliédrica ( $\rho < 300 \text{ kg/m}^3$ ) [61]. Junto con el proceso de inyección *Mucell*<sup>®</sup>, la espumación por disolución de gas realizada en autoclaves de elevada presión constituye la principal técnica de espumación para la producción de espumas microcelulares. Algunos estudios han considerado este método empleando CO<sub>2</sub> supercrítico como espumante para producir espumas microcelulares tanto de celda cerrada [62-66] como de celda abierta [67].

Las principales técnicas empleadas para la caracterización de los principales parámetros de la estructura celular de espumas poliolefínicas se basan en técnicas de

microscopía electrónica, en particular la microscopía electrónica de barrido (SEM), aunque a estas habría que añadir algunos trabajos dedicados al estudio de la estructura celular por microtomografía de rayos-X. Así, parámetros celulares como el tamaño promedio de celda o la densidad celular suelen ser determinados a partir de micrografías a pocos aumentos obtenidas por SEM usando varios métodos de análisis, con el inconveniente de que en la mayoría de casos estos no proporcionan los mismos resultados [68]. El método que más aparece en la bibliografía y que fue empleado en la presente memoria para caracterizar los principales parámetros celulares de las diversas espumas producidas es el denominado método de las intersecciones (*intercept counting method*) [69-71]. Se ha demostrado que este método es equivalente al análisis de imagen empleado por otros autores [69].

Además de estos dos parámetros celulares, cabe destacar un parámetro al que se ha dado mucha importancia en los distintos trabajos presentados, ya que tiene en cuenta el hecho de que las espumas poliméricas son en mayor o menor medida materiales anisotrópicos desde un punto de vista celular debido a las condiciones inherentes al proceso de espumación: el grado de anisotropía [72-73], en el presente trabajo definido como el cociente entre el tamaño de celda más grande y el más pequeño en dos direcciones específicas de espumación tomadas como referencia.

Entre los principales parámetros celulares determinados a partir de micrografías a altos aumentos cabe destacar el espesor promedio de pared ( $\delta$ ) y de forma indirecta la fracción de sólido en las aristas ( $f_s$ ), el primero determinado tanto empíricamente como el tamaño promedio representativo de una selección aleatoria de 50 paredes de celda como empleando modelos teóricos asumiendo formas específicas para las celdas (dodecaedros pentagonales o tetraicaidecaedros), y  $f_s$  a partir del modelo propuesto por Gibson y Ashby [73].

Una de las principales características que distingue al PP de otras poliolefinas como el LDPE es su reducida resistencia en fundido, directamente relacionada con la capacidad que tiene el polímero para estirarse sin rotura durante la etapa de expansión del gas en condiciones cercanas a su temperatura de fusión, dificultando su espumación. Mientras que la resistencia y elasticidad en fundido del LDPE es regulada comúnmente entrecruzando parcialmente las cadenas poliméricas, de esa manera incrementando la capacidad de las mismas para estirarse sin rotura durante el proceso de espumación, el



entrecruzamiento de las cadenas de PP se ve dificultado ya que el proceso de escisión de cadenas se ve favorecido frente al de entrecruzamiento (fig. 2.15). Aún así, trabajos iniciales de mejora de la estructura celular de espumas de PP consideraron la estrategia de entrecruzamiento [13-16], siendo que se obtuvieron espumas con una estructura celular más uniforme que las respectivas empleando PP sin entrecruzar. Estudios posteriores y más recientes se han centrado en el desarrollo de grados de PP con ramificaciones de cadena larga introducidas posteriormente a su polimerización, conocidos hoy en día por el nombre de polipropilenos de alta resistencia en fundido o HMS [17-19,74-75]. Entre los principales fabricantes involucrados en el desarrollo de estos grados modificados cabe destacar *Montell* (nombre comercial, *Higran*<sup>®</sup>) y *Borealis* (*Daploy*<sup>®</sup>). El empleo de estos nuevos polipropilenos modificados resultó en la producción de espumas de PP con estructura celular uniforme, limitando la coalescencia celular debido a una superior estabilidad de las paredes de las celdas e incrementando el grado de expansión alcanzado [20]. Además del efecto de la reología del polímero en la estructura celular final, diversos trabajos han considerado el empleo de diferentes agentes nucleantes, en particular talco, y espumantes químicos y su efecto en la nucleación y densidad celular de espumas extruidas de PP [12,36-42,76]. La incorporación de pequeños porcentajes de talco (< 1% en peso), junto con los parámetros de espumación, resultó en la producción de espumas ligeras (< 100 kg/m<sup>3</sup>) de elevada densidad celular (10<sup>7</sup>-10<sup>9</sup> celdas/cm<sup>3</sup>).

A estos trabajos hay que añadir otros que consideran la incorporación de partículas laminares nanométricas como arcillas laminares de tipo montmorillonita. En todos ellos se demuestra que la presencia de las partículas nanométricas favorece la formación de estructuras celulares más isotrópicas y de menor tamaño de celda a grados de expansión similares, mejorando las propiedades termo-mecánicas de las espumas comparativamente con las respectivas espumas sin nanopartículas [77]. Las nanopartículas actúan como nucleantes de las burbujas de gas durante el proceso de espumación por disolución de gas [77-80] o por extrusión directa [58-59,81-82], en ambos casos empleando CO<sub>2</sub> como espumante físico. Esto es, la incorporación de pequeñas cantidades de estas nanopartículas (< 5% en peso) resultó en una disminución del tamaño de celda e incremento de la densidad celular, siendo que incluso se pudieron producir espumas con tamaños de celda < 10 μm y densidades celulares > 10<sup>9</sup>

celdas/cm<sup>3</sup> (espumas microcelulares). Al incremento local de la resistencia en fundido del material debido a la presencia de las nanopartículas, limitando la ruptura de las celdas durante la etapa de expansión o su coalescencia, hay que añadir que la dimensión nanométrica de las partículas resulta interesante como estrategia de refuerzo en materiales celulares, ya que las paredes celulares suelen presentar espesores que se encuentran en el rango micro o submicrométrico [77].

La gran mayoría de modelos teóricos empleados para predecir tanto las propiedades mecánicas como térmicas de los materiales celulares tienden a considerar estructuras celulares relativamente sencillas (celdas cúbicas o poliédricas), en muchos casos muy alejadas de la estructura celular real. En lo que toca al análisis de la influencia de la estructura celular en las propiedades mecánicas de espumas poliméricas, caben destacar los trabajos dedicados al análisis de las propiedades a compresión, impacto y de las propiedades mecánico-dinámicas. En lo que toca a las propiedades a compresión, diversos estudios han considerado la influencia de los principales parámetros celulares (tamaño de celda, anisotropía celular, etc.) en las tres zonas de comportamiento del material: una zona inicial de comportamiento lineal observado a bajas deformaciones, demostrándose la relación existente entre las características geométricas de la estructura celular y los mecanismos de deformación y rigidez de las espumas [83-86]. Aún así, el principal modelo teórico sigue siendo el de Gibson y Ashby, que considera una estructura celular cúbica, y otros modelos modificados que introducen en el modelo cúbico una constante que tiene en cuenta la geometría celular [73]; una zona cercana al esfuerzo de colapso y post-colapso del material, en que el gas encerrado en el interior de las celdas empieza a tener un efecto importante en la respuesta del material, siendo el esfuerzo de colapso predecible por una ley potencial en que el valor de la potencia depende de la estructura celular [87]; y una última zona de densificación celular a deformaciones elevadas.

Trabajos dedicados al análisis de la absorción de energía a impactos han demostrado que la energía de impacto del material por caída de dardo depende de la dirección de contacto del impactor en materiales espumados con una estructura altamente anisotrópica (tipo *honeycomb*), donde la espuma presenta valores considerablemente superiores en la dirección paralela a la de orientación preferencial de las celdas que en la perpendicular [88-90].

Los polímeros semicristalinos, debido a la presencia de diferentes agregados moleculares, presentan un comportamiento viscoelástico complejo que a veces resulta sumamente difícil de estudiar [73,91]. Los ensayos mecánico-dinámicos, al permitir distinguir los distintos modos de relajación por el desfase registrado entre causa y efecto, constituyen una técnica interesante para elucidar los efectos del proceso de espumación en las características microestructurales del material [92-93]. Diversos estudios han tratado de relacionar parámetros morfológicos de la espuma como la estructura celular (tamaño y forma de las celdas, espesor de pared, entre otros) con el comportamiento viscoelástico del material como etapa previa a su empleo en aplicaciones estructurales y de aislamiento [94-98], demostrándose que aunque las propiedades mecánicas sean independientes del tamaño de celda a bajas deformaciones y a temperatura ambiente, las propiedades mecánico-dinámicas dependen de este parámetro morfológico.

En el caso particular de las espumas microcelulares, se ha demostrado que la resistencia a tracción disminuye proporcionalmente con la densidad final de la espuma, pudiendo ser aproximada por la regla de las mezclas asumiendo un sistema formado por dos fases (sólido y gas) [99]. El módulo elástico de estos materiales puede ser estimado de forma razonable a través del modelo de Gibson y Ashby de celdas cúbicas [73], que asume que el módulo elástico relativo, esto es, el módulo de la espuma entre el módulo del sólido de referencia, es igual al cuadrado de la densidad relativa. Se han estudiado igualmente los comportamientos mecánicos a fatiga y fluencia de espumas microcelulares de policarbonato [100-102] y a compresión a bajas deformaciones de espumas microcelulares de polietileno [103].

Se ha considerado igualmente el estudio de la influencia del tamaño de celda en la resistencia a fractura de espumas semicristalinas de PET y PP, demostrándose que esta sube al disminuir el tamaño de celda [104]. La incorporación de pequeños porcentajes de nanopartículas laminares en espumas poliolefinicas microcelulares (< 2% en peso) resultó en un incremento tanto del módulo elástico como de la resistencia de los materiales celulares comparativamente con las espumas sin nanopartículas [105].

En el caso particular de la conductividad térmica, los modelos suelen considerar la designada analogía eléctrica, considerando la espuma como un conjunto de resistencias térmicas en que cada resistencia corresponde a una celda [106-108]. Aún incorporando conceptos empíricos que tienen en cuenta la anisotropía celular generada

durante el proceso de espumación, estos modelos siguen considerando formas sencillas de celda de tipo cúbico o en el caso de las espumas de baja densidad de tipo poliédrico y, por tanto, no representan en su totalidad las estructuras celulares altamente complejas de estos materiales. La conductividad térmica suele ser estimada considerando que los diferentes mecanismos de conductividad (conducción a través del sólido y del gas, convección y radiación) son aditivos [106]. En el caso de las espumas de celda cerrada la conductividad suele ser estimada considerando la conducción a través tanto del sólido como del gas y la radiación, relacionando estos términos con parámetros celulares sencillos como las fracciones volumétricas de gas ( $V_{\text{gas}}$ ) y de sólido ( $V_{\text{sol}}$ ), determinadas a partir de la densidad relativa de la espuma, fracción de sólido en las aristas ( $f_s$ ), tamaños promedio de celda ( $\phi$ ) y grado de anisotropía.

El concepto de tortuosidad, entendido como el cociente entre la longitud real del camino del flujo de calor entre dos puntos y la longitud de la recta que une esos dos puntos [109], ha ganado considerable importancia en los últimos años como parámetro de caracterización de la irregularidad y anisotropía celulares inherentes a todo proceso de espumación y, por tanto, se ha tratado de introducir como parámetro de caracterización celular para predecir las propiedades finales del material. Aunque se ha considerado su influencia en las propiedades de absorción acústica y de energía de espumas de poliuretano de celda abierta [110], los pocos trabajos dedicados al estudio de su influencia en las propiedades tanto mecánicas como de conducción térmica en materiales celulares se han centrado en la simulación computacional en espumas metálicas [111-113].

Por último, algunos estudios han considerado modelos de simulación numérica basados en técnicas de elementos finitos o análisis de tipo Monte Carlo para predecir las propiedades tanto mecánicas como de transporte de espumas poliméricas a partir de micrografías de la estructura celular obtenidas por microscopía electrónica o microtomografía [114-116], demostrando la validez de este tipo de técnicas para estimar sobre todo la conductividad térmica de varios tipos de espumas poliméricas.

El análisis de la conductividad térmica de las espumas poliolefínicas consideradas en la presente memoria y mecanismos involucrados será profundizado en los distintos subapartados dedicados a la determinación de la conductividad térmica de las espumas de PP sin y con distintos tipos de refuerzos. En algunos de los artículos

incluidos en la presente memoria se dará una especial importancia a la influencia de la estructura celular en las propiedades mecánicas y de transporte (conductividad térmica y conductividad eléctrica) y, en particular, a la influencia de las distintas estructuras celulares desarrolladas durante los procesos de espumación empleados para espumar los materiales.

#### 2.5.1. *Análisis de la estructura celular durante la espumación.*

Las propiedades de las espumas vienen enormemente afectadas por su estructura celular (tamaño de celda, anisotropía celular, estructura de celda abierta o cerrada, etc.) y, por tanto, resulta esencial conocer cómo se puede generar y controlar la misma. Aunque escasas frente a estudios dedicados a la caracterización de la estructura celular posterior a la espumación [10,60], algunas de las investigaciones más interesantes llevadas a cabo en los últimos años han considerado el estudio *in-situ* del proceso de espumación, tanto empleando agentes espumantes químicos como físicos, posibilitando un análisis de la evolución del material durante las distintas etapas del proceso de espumación y por ende de los mecanismos y espumabilidad de una determinada formulación. En el caso de las espumas termoplásticas, comúnmente espumadas por encima de su temperatura de fusión y en algunos casos bajo presión, el *set-up* suele ser bastante más complejo que para las espumas termoestables, normalmente espumadas a temperatura ambiente y presión atmosférica. Además, dentro de las espumas termoplásticas cabe distinguir entre las producidas a presión atmosférica por descomposición térmica de un espumante químico por encima de la temperatura de reblandecimiento de la matriz polimérica y las producidas por caída rápida de presión, tanto empleando espumantes químicos (por ejemplo la espumación química por compresión) como físicos (espumación física por disolución de gas).

En los últimos años se han publicado algunos trabajos proponiendo sistemas de análisis de la nucleación de espumas producidas por espumación física por disolución de gas. En particular, se ha considerado la visualización óptica del comportamiento dinámico de nucleación y crecimiento de espumas de PP producidas por disolución de CO<sub>2</sub> en un autoclave con dos ventanas transparentes de safiro (véase fig. 2.27) [117-118]. Empleando técnicas de análisis de imagen adaptando una cámara de alta velocidad a un microscopio para capturar *in-situ* el proceso de espumación fue posible analizar el

efecto de la presencia de partículas de dimensión nanométrica de tipo montmorillonita en las primeras etapas de la espumación [118], observándose una superior nucleación de las celdas (incremento de la velocidad de nucleación) y un retardo en el crecimiento de las mismas (descenso de la velocidad de expansión) al incrementar el contenido en arcilla. Aunque la velocidad de crecimiento de las celdas viene controlada por la difusión del gas disuelto en la matriz polimérica hacia las celdas inicialmente nucleadas, cuando la diferencia de presión entre el gas encerrado en la celda y el polímero que la recubre empieza a ser importante, la velocidad de expansión es sobre todo función de la viscosidad de la matriz.

En el caso de espumas de PS y de PLA preparadas por disolución de CO<sub>2</sub> supercrítico por el método *pressure-quench* [119], los resultados han demostrado que el tamaño de celda disminuye al incrementar la presión de gas, disminuir la temperatura de espumación y/o incrementar la velocidad de despresurización. Los resultados fueron analizados correlacionando la clásica teoría de nucleación con un modelo de fluidos supercríticos (modelo NRHB – *Non-Random Hydrogen Bonding*) que tiene en cuenta variables como la adsorción, grado de plastificación y tensión superficial, permitiendo describir con exactitud el sistema polímero-fluido supercrítico.

Además, se han empleado métodos de análisis térmico-mecánico (TMA) para estudiar la espumabilidad de materiales espumados químicamente. Sin embargo, estas técnicas presentan diversos inconvenientes, como el hecho de que la espumación debe ser llevada a cabo en el interior de un molde, siendo que la fricción entre el plástico y las paredes del molde afectan a la espumación, las muestras suelen ser bastante pequeñas y el sensor de medida de la expansión, que tiene que estar en contacto directo con la muestra, puede afectar a la curva de expansión y sobre todo a la etapa de estabilización de la espuma.

Junto a los pocos estudios dedicados al análisis *in-situ* por métodos ópticos, caben destacar otras posibles técnicas punteras aplicadas a espumas metálicas, como por ejemplo la radioscopia por rayos-X [120-122], que, aunque no se haya aplicado aún al estudio de la espumación de materiales poliméricos, sí que ha sido empleada *ex-situ* junto con técnicas de análisis tridimensional de imagen (microtomografía computerizada de rayos-X) para intentar correlacionar los parámetros celulares del material con su comportamiento mecánico [114,123-127].

Aunque interesantes desde un punto de vista teórico, este tipo de estudios de la espumación *in-situ* sigue siendo bastante superficial, dejando muchas preguntas en el aire, sobre todo en lo que toca a la elección de la mejor posible fórmula de espumación para un dado polímero: ¿hasta qué punto la reología de la matriz afecta al proceso de expansión y cómo puede ser controlada? o ¿cómo el procesado previo del material puede afectar a la uniformidad de la expansión del material?, etc.

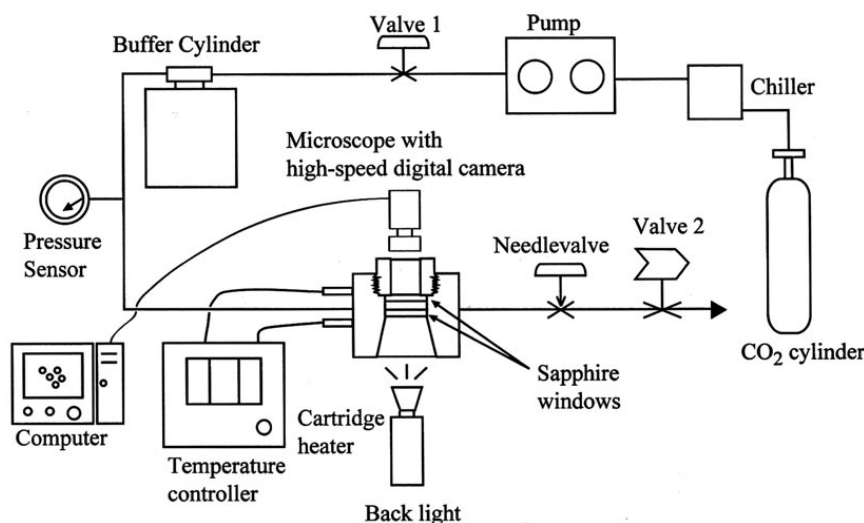


Figura 2.27. Esquema de un sistema de visualización óptica para el estudio de la nucleación de espumas de PP producidas por disolución de CO<sub>2</sub> [117].

Como se verá más adelante en la sección 4.6 de resultados, se ha procurado establecer un nuevo sistema de medida *in-situ* de la espumación de materiales poliolefinicos basado en la expansión libre de muestras previamente preparadas por extrusión y moldeo por compresión. Este sistema, basado en los expandómetros ópticos ya empleados para estudiar la espumabilidad y condiciones óptimas de espumación libre de espumas metálicas de aluminio preparadas por la ruta pulvimetalúrgica [128], fue adaptado a las condiciones de espumación de las poliolefinas, en particular a las temperaturas de descomposición de la azodicarbonamida, permitiendo estudiar y comparar las formulaciones más idóneas para una expansión óptima de los materiales. En particular, se estudiaron variables como la temperatura de espumación y concentración de ADC, reología del polímero (LDPE entrecruzado frente a LDPE sin entrecruzar, PP lineal frente a PP de alta resistencia en fundido) e influencia del procesado en la uniformidad del proceso de expansión, incluso comparando la técnica

con otras ya más establecidas en el análisis de la expansión del material como el análisis térmico-mecánico (TMA).

### 2.5.2. *Propiedades sensibles a la estructura celular.*

Se pueden considerar cuatro grandes grupos de ensayos de caracterización mecánica de espumas poliolefínicas y que tienen en cuenta las diversas aplicaciones y condiciones de uso de estos materiales: caracterización mecánica a bajas velocidades de deformación, a altas velocidades (impacto), fluencia o *creep* y análisis de las propiedades mecánico-dinámicas (DMA) [129].

Debido a sus múltiples aplicaciones, que pueden ir desde el envasado y protección hasta aplicaciones estructurales en construcción y aeronáutica, las espumas poliolefínicas se encuentran comúnmente sometidas a más de un modo de deformación a bajas velocidades, siendo el de compresión el más común frente a tensión, cizalla o modos mixtos como el de flexión [11]. Regla general, se puede decir que a tensión las espumas presentan una relación aproximadamente *hookiana* hasta valores elevados de deformación, siendo la flexión de las paredes y aristas el principal mecanismo de deformación y en último caso de fallo del material [130-131]; a compresión, las espumas presentan tres regiones de comportamiento, resultado de combinar las contribuciones correspondientes a polímero y gas [73,132-135]: una zona inicial lineal a bajas deformaciones, relacionada con la flexión de las paredes y aristas de las celdas, estirado de las paredes y compresión del gas encerrado; una zona intermedia de colapso/post-colapso, donde debido al colapso de la estructura celular, la muestra o bien se deforma sin incremento del esfuerzo (celda abierta) o sube paulatinamente debido a la resistencia mecánica que ofrece el gas a compresión; y una zona final de densificación, donde a muy altas deformaciones el escape del gas hace con que las caras superiores de las celdas empiecen a tocar las inferiores y por tanto el material empiece a ser comprimido como si de un sólido se tratara, resultando en un rápido incremento del esfuerzo.

Las propiedades mecánicas de las espumas poliméricas a bajas velocidades de deformación suelen ser estimadas por el llamado modelo de Gibson y Ashby [73], que tiene en cuenta una estructura celular simplificada de celda cerrada de tipo cúbico, considerando tres contribuciones para el cálculo del módulo elástico de la espuma:



flexión de las aristas, estiramiento de las caras y compresión del gas. Una ecuación similar es comúnmente usada para el cálculo de la tensión de fluencia. Asimismo, Gibson y Ashby modificaron el modelo inicialmente propuesto por Rusch [136] para el cálculo del esfuerzo post-colapso admitiendo expansión lateral nula de la espuma. Posteriormente, Mills y Gilchrist [137] hicieron el mismo tipo de análisis pero considerando un coeficiente de Poisson constante. Aún así, en base a los diversos resultados experimentales, se han propuesto modelos semi-empíricos [98,130,138-139], demostrándose que el principal parámetro a tener en cuenta es la densidad del material, seguido de la fracción de polímero en las aristas ( $f_s$ ) y el módulo elástico del polímero. Se ha considerado igualmente la importancia de la anisotropía celular en el comportamiento mecánico de espumas de celda cerrada, tanto la resistencia como la rigidez resultando superiores en la dirección de alargamiento de las celdas [130-131]. La dependencia con la temperatura viene esencialmente determinada por el módulo elástico de la matriz [130,139].

Sin embargo, ninguno de estos modelos considera la influencia de parámetros celulares como el tamaño o la geometría de las celdas, siendo que en los últimos años se ha tratado de incorporar estos parámetros de forma más o menos sencilla para predecir la respuesta mecánica de estos materiales. Kraynik et al. [140] emplearon un análisis por elementos finitos considerando el modelo de Kelvin de geometría de celda (tetracaidecaedro), más cercano a la realidad, sobre todo para espumas de baja densidad, para predecir el módulo elástico de diversas espumas. Mills y Zhu [141] usaron el mismo modelo geométrico pero asumiendo una fracción de polímero en las caras de las celdas de 0.6 y compresión en la dirección (001), resultando en valores ligeramente inferiores a los experimentales debido a que el modelo no tiene en cuenta la predeformación, particularmente importante en las espumas de baja densidad, de las caras de las celdas (caras dobladas o arrugadas) debido al proceso de espumación [142].

En estos últimos años han ganado importancia los siguientes puntos relacionados con las propiedades de impacto de estos materiales celulares [92]: el intento de predecir curvas de impacto a partir de ensayos realizados a bajas deformaciones, demostrándose que aunque la energía de impacto era semejante tanto en ensayos de compresión a bajas deformaciones como en los ensayos de impacto, la fuerza aplicada cambiaba considerablemente [143-144]; a partir de pocos (curvas maestras) o múltiples ensayos

de impacto [145-146]; y el análisis de las propiedades de impacto empleando distintas geometrías [147-149]. Además se ha considerado el efecto de la temperatura en el comportamiento al impacto, demostrándose ser más importante en materiales cuya temperatura de uso se encuentra entre la  $T_g$  y la  $T_m$  del material base [150].

La fluencia es controlada por la viscoelasticidad del polímero base si el esfuerzo es inferior al de colapso, siendo que a esfuerzos superiores la compresión del gas encerrado en las celdas empieza a tener importancia. El mecanismo de difusión del gas es un mecanismo de fluencia que depende sobre todo del espesor del bloque de espuma, siendo que se ha analizado a través de la pendiente de las curvas de ajuste de los datos de fluencia a la ecuación de post-colapso la presión de gas en función del tiempo [151-153]. La fluencia puede ser modelizada considerando un enfoque discreto, que calcula un coeficiente efectivo de difusión a partir de datos de permeabilidad del polímero [153], o un enfoque ingenieril, que considera que el coeficiente de difusión puede ser determinado por el producto de una constante geométrica y el coeficiente de difusión del gas a través de la membrana polimérica (pared celular) [154].

En lo que toca al comportamiento mecánico-dinámico, se ha dado especial importancia a la caracterización de espumas poliolefínicas de celda cerrada [94,96, 155-156]. El módulo de almacenamiento disminuye significativamente al subir la temperatura, por tanto explicando el comportamiento mecánico altamente dependiente de la temperatura por parte de las espumas poliolefínicas, comúnmente empleadas por encima de la  $T_g$  y por debajo de la  $T_m$  del polímero base. Los mecanismos de deformación que regulan la respuesta de estos materiales son la flexión de las paredes celulares y el estirado de las caras, así como la presión del gas en el interior de las celdas, este último particularmente importante en espumas de baja densidad y a temperaturas elevadas.

En lo que toca a las espumas microcelulares de base poliolefínica, se ha analizado su posible empleo como materiales para paneles estructurales para el sector de la construcción a través de su comportamiento mecánico de compresión a bajas deformaciones [103,157], el módulo elástico siguiendo una relación de proporción lineal con la densidad relativa y el esfuerzo de colapso una relación cuadrática.

Diversas publicaciones han considerado el estudio de las propiedades mecánicas de espumas estructurales microcelulares, tanto en modo de tensión [99] como de flexión

[87,158]. Asimismo, se han analizado las propiedades de impacto de estas espumas [159-164], demostrándose la importancia del espesor de las pieles en la absorción de energía al impacto, incluso posibilitando el empleo de piezas más ligeras incorporando pieles ligeramente más gruesas. Collias y Baird [165] encontraron que por debajo de una dada distancia crítica entre las microceldas, el modo de deformación pasa de ser predominantemente por coalescencia de microvacíos al de fluencia, por tanto incrementando la absorción de energía. Bureau y Kumar [166] han analizado la tenacidad a fractura de espumas microcelulares producidas por un proceso de disolución de gas, demostrando que las espumas microcelulares con una densidad relativa comprendida entre 0.7 y 0.9 presentaban una tenacidad a fractura entre 12 y 15% más elevada que la del sólido. Shimbo et al. [104] demostraron cuantitativamente que una disminución del tamaño de celda incrementa la resistencia a fractura en espumas microcelulares de PET, PP y PC.

Se han considerado diferentes técnicas experimentales para determinar la conductividad térmica de espumas poliméricas, siempre adaptadas a las condiciones experimentales específicas requeridas para materiales conocidos por su reducida conductividad térmica (rangos típicos de conductividad:  $0.015-0.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , dependiendo de la densidad, características del sólido y del gas atrapado) [167-168]. Comúnmente se distinguen dos tipos de técnicas: las de estado estacionario y las técnicas transitorias. El método de medida es elegido en función de la conductividad, densidad, forma y dimensiones del material, entre otras.

Entre las técnicas más empleadas para determinar la conductividad térmica de plásticos celulares se encuentran las de estado estacionario [167]. De hecho existen diversas normas basadas en esta técnica de medida: ASTM C177 [169]/ISO DIS 8302 [170], ASTM C518 [171]/ISO 8301 [172] y ASTM F433 [173]. Así, la gran mayoría de publicaciones y estudios dedicados al análisis de la conductividad térmica de estos materiales celulares [106,174-177] han considerado este tipo de técnicas, algunos de ellos dedicados a desarrollar modelos relativamente sencillos para predecir la conductividad térmica [106,175], tanto considerando la conductividad de los dos componentes (sólido y gas) por separado y la estructura del material [71,106,174-182] o particularizando la contribución debida a radiación, donde destacan los modelos

desarrollados por Rosseland [106], Glicksman [106], Boets y Hoogendoorn [183], Williams y Aldao [177] y Franci y Kingery [184]. Estos modelos tienen en cuenta la dependencia del término de radiación y por ende de la conductividad térmica global con el tamaño promedio de celda y anisotropía celular, espesor de la espuma, composición química del material y morfología de la matriz polimérica.

En lo que toca al estudio de la conductividad térmica de espumas de base poliolefinica por técnicas transitorias como el método TPS (*Transient Plane Source*), algunos trabajos se han centrado en la posibilidad de emplear esta técnica como alternativa a técnicas más convencionales de medida en estado estacionario para determinar la conductividad térmica de espumas de baja densidad de LDPE de celda cerrada [185-186]. Los resultados demostraron que los valores de conductividad determinados por el método TPS siguen la misma tendencia que los determinados usando un conductivímetro de estado estacionario, permitiendo observar la influencia de características estructurales como el tamaño de celda, contenido de negro de carbono y densidad en la conductividad térmica. Aún siendo una potente herramienta para el estudio comparativo de la caracterización térmica de materiales aislantes, ya que permite medidas rápidas en muestras relativamente pequeñas, un amplio rango de medida de la conductividad ( $0.02-200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), un análisis de la heterogeneidad y anisotropías celulares y la determinación en simultáneo de la conductividad, difusividad y del calor específico, los valores registrados fueron aproximadamente un 20% superiores a los del método estándar, diferencia relacionada con el método de medida (transitorio frente a estacionario), la diferencia de temperatura entre las placas superiores e inferiores y la muestra para el caso del método estacionario y posibles efectos de dimensión de muestra, mucho más gruesa en el caso del método estacionario.

Se ha considerado la conductividad térmica de varios grados comerciales de espuma entrecruzada de LDPE de celda cerrada de la empresa *Sekisui Alveo*, en particular los grados comerciales *Alveolen* y *Alveolit*, en ambos casos producidas por la descomposición térmica de un espumante en un horno posteriormente y en línea con una etapa previa de extrusión de lámina, pero en el caso de las espumas *Alveolen* por expansión horizontal y en el caso de las *Alveolit* por expansión vertical [187]. La conductividad térmica subió linealmente con la temperatura, siendo que la componente de radiación permitió explicar la menor conductividad de las espumas *Alveolit* frente a

las *Alveolen* debido a su menor densidad, la radiación perdiendo importancia para materiales con menores tamaños de celda y/o con celdas orientadas en la dirección perpendicular a la de aplicación del flujo de calor.

Además de los estudios dedicados al análisis de la conductividad térmica de estos materiales celulares, cabe destacar los pocos trabajos centrados en el estudio de la expansión térmica de espumas de poliolefina de celda cerrada. Cabe decir que debido a que muchas de sus aplicaciones, como el envasado y protección de productos, automoción, como pueden ser revestimientos interiores, o construcción (materiales sándwich, aislamiento térmico, etc.) [188], requieren, además de un buen balance de propiedades mecánicas y estabilidad térmica, de bajos coeficientes de expansión térmica, resulta esencial conocer el comportamiento de expansión térmica de estos materiales.

Los materiales de dos o más fases como las espumas de poliolefina de la presente memoria presentan propiedades físicas que pueden considerarse inicialmente intermedias entre las de los dos componentes (fase sólida continua y fase gaseosa discontinua). Así, el LDPE y el PP presentan coeficientes de expansión térmica lineal,  $\alpha$ , entre  $1.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  y  $2.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [189] para el primero y alrededor de  $6.6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [190] para el segundo, y el aire un coeficiente a temperatura ambiente de  $1.2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  [191]. Trabajos previos han demostrado que el coeficiente de expansión térmica en espumas de poliolefina de celda cerrada producidas por extrusión toma valores intermedios entre los de las dos fases que las componen. Así, para bajas densidades el valor del coeficiente de expansión térmica viene controlado por la elevada proporción de gas ( $V_{\text{gas}} > 90 \%$ ) y la reducida resistencia del material, mientras que al incrementar la densidad el coeficiente tiende al del correspondiente polímero base [70].

Algunos trabajos han considerado el efecto del proceso de espumación en la estructura y propiedades de espumas entrecruzadas de PE de celda cerrada [192]. En particular se consideraron espumas de semejante densidad producidas por disolución de  $\text{N}_2$  a alta presión (proceso *Zotefoams*), espumación química por compresión y un proceso semi-continuo de espumación química por extrusión. Los resultados demostraron la importancia de la estructura celular resultante de los distintos procesos de espumación (espumas con celdas isotrópicas en el caso de la disolución de  $\text{N}_2$ , ligeramente estiradas en la dirección de liberación de la presión en la espumación química por compresión y bastante orientadas en la dirección del flujo de extrusión en el

caso del proceso semicontinuo) en el coeficiente de expansión térmica lineal del material, siendo la expansión más uniforme e isotrópica en el caso de las espumas producidas por disolución de N<sub>2</sub>. La posibilidad de modificar la estructura celular y por ende las propiedades de espumas de LDPE empleando tratamientos térmicos posteriores a su procesado y espumado ha sido igualmente contemplada [193-194]. Tratamientos térmicos a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión del polímero base resultaron en la disminución de la anisotropía celular inducida durante el proceso de fabricación, directamente relacionada con la disminución de las diferencias entre el comportamiento de expansión térmica en las tres direcciones consideradas (MD, TD y ED).

Además de la caracterización mecánica y térmica, algunos estudios se han dedicado a la determinación de otras características de estos materiales celulares pensados para aplicaciones específicas, como es el caso de la medida de la conductividad eléctrica para aplicaciones que requieran por ejemplo la disipación o pintado electrostáticos, la primera útil en sectores como el envasado, transporte y protección y la segunda en automoción, o del comportamiento frente al fuego para aplicaciones en que la resistencia a la propagación de la llama resulte crítica, como por ejemplo en el sector aeronáutico o en construcción.

En el caso de la inicialmente contradictoria idea de incrementar la conductividad eléctrica de un material ideado para no conducir eléctricamente (matriz polimérica continua aislante con una segunda fase discontinua de gas igualmente aislante), cabe decir que muy pocos estudios se han dedicado a la preparación y caracterización de materiales celulares de naturaleza termoplástica pensados para aplicaciones de conducción eléctrica por incorporación de refuerzos conductores, en particular refuerzos conductores eléctricos basados en carbono (negro de carbono, nanotubos y nanofibras de carbono, entre otros). Por ejemplo, se han considerado estructuras espumadas de PS con nanofibras de carbono [195-197] para aplicaciones de interferencia electromagnética (EMI), los resultados indicando la presencia de un valor mínimo de concentración de nanofibras similar tanto en las espumas como en los respectivos sólidos (5% en peso de nanofibras) a partir del cual se observa un salto brusco en la conductividad eléctrica (límite de percolación), de los 10<sup>-14</sup> S/m del PS puro a los 4.5 ×

$10^{-4}$  S/m de la espuma con un 5% en peso de nanofibras. Cabe decir que rangos típicos de límite mínimo de conductividad eléctrica para aplicaciones de pintado electrostático suelen situarse en torno a los  $10^{-6}$  S/m, permitiendo el empleo de las espumas de PS para este tipo de aplicaciones incluso para porcentajes tan reducidos de nanofibras como los 5% en peso indicados anteriormente.

En otro trabajo [198] se investigan los efectos del proceso de espumación, en este caso particular por inyección empleando un agente espumante químico, en la conductividad eléctrica de compuestos de copolímeros cíclicos olefínicos reforzados con distintos tipos de fibras y partículas de negro de carbono, analizándose posteriormente el tamaño de celda, longitud de las fibras y su orientación y efecto en la conductividad eléctrica de las espumas. Se observó un incremento en la conductividad eléctrica con el proceso de espumación, atribuido a un fenómeno de percolación múltiple por formación de agregados de negro de carbono conductores eléctricos durante la etapa de expansión.

Aunque diversos trabajos basados en sistemas compuestos de matriz polimérica con refuerzos conductores de base carbono, en particular nanotubos de carbono, han considerado el estudio de la conductividad eléctrica tanto en continuo (dc) como en corriente alterna (ac) en un amplio rango de frecuencias (de  $10^{-2}$  a  $10^6$  Hz) [199-202], proponiendo diversos modelos de conducción eléctrica en este tipo de sistemas, como el de difusión anómala a través de agregados de percolación [202] o el de *hopping* [199,201] para explicar la dependencia de la conductividad con la frecuencia, hasta el presente no existen publicaciones dedicadas a la conductividad eléctrica en un amplio rango de frecuencias, sobre todo en corriente alterna (ac), de espumas poliméricas. Además, pocos trabajos se han centrado en la medida y posterior estudio del comportamiento de la conductividad eléctrica en un amplio rango de frecuencias de sistemas sólidos semejantes a los analizados en la presente memoria (poliolefina-nanofibras de carbono). En uno de ellos [203] se demuestra que aunque a bajas concentraciones de refuerzo no se forme una red conductora entre las fibras en los compuestos, estos sí exhiben una considerable conductividad en continuo (dc) debido a conducción por efecto de túnel. A bajas concentraciones de refuerzo ( $< 3\%$  en volumen de nanofibras) la dependencia con la frecuencia de la conductividad eléctrica viene controlada por los espacios entre agregados conductores ocupados por la matriz

polimérica. A medida que se incrementa el porcentaje de refuerzo, el tamaño de los agregados tiende a aumentar, resultando en la subida de la conductividad eléctrica ( $\approx 10^3$  S/cm para un 11.25% en volumen de nanofibras de carbono) de acuerdo con la teoría de percolación.

Igualmente interesantes desde un punto de vista del análisis de la conductividad eléctrica de materiales compuestos poliméricos ideados para aplicaciones eléctricas por incorporación de partículas o fibras conductoras de base carbono, son los escasos trabajos centrados en el estudio de la posible solución a la anisotropía eléctrica inducida por procesos de moldeo empleando la espumación [204-205]. Es bien sabido que los procesos de moldeo, como el moldeo por compresión o la inyección, ampliamente empleados bien para producir los precursores sólidos de las espumas o bien para espumar directamente los materiales, inducen una orientación preferencial de las partículas, sobre todo en el caso de que estas presenten una geometría fibrilar, paralela a la superficie del material (dirección *in-plane*) [204]. Esta orientación resulta en una anisotropía en la conductividad eléctrica, el material presentando un superior valor en la dirección *in-plane* que en la perpendicular (*through-plane*, esto es, en espesor), en determinados casos con diferencias en la conductividad eléctrica de diversos órdenes de magnitud. Así, estos trabajos han considerado la posibilidad de emplear la espumación como técnica que permita controlar la orientación de las fibras con el objetivo de incrementar su conductividad eléctrica en espesor. Se ha demostrado que la espumación resulta en una reorientación de las fibras, limitando su orientación preferencial paralela a la superficie del material y de esa manera la anisotropía eléctrica comúnmente observada en este tipo de materiales.

En lo que toca al estudio del comportamiento al fuego, y aunque diversos trabajos han considerado la ignifugación de materiales termoplásticos sólidos, intentando solucionar las restricciones medioambientales al uso de los ampliamente extendidos sistemas halogenados de ignifugación [206], bien por mecanismos de intumescencia [207-209] o por incorporación de elevadas cantidades de cargas inorgánicas inertes o refuerzos funcionales como carbonato cálcico o hidróxidos de aluminio o magnesio [210-211], pocos han contemplado la mejora de las propiedades ignífugas de sistemas poliolefinicos espumados, sobre todo debido a la aparente contradicción de añadir elevados porcentajes de refuerzos minerales más densos a



sistemas que se pretende que sean lo más ligeros posibles. Wang et. al [212] presentan una revisión del estado del arte de los retardantes de llama empleados para ignifugar espumas poliméricas, aunque claramente indiquen los sistemas halogenados como principal estrategia para la ignifugación de las espumas poliolefínicas. Como alternativa se indica la incorporación de reducidos porcentajes de nanopartículas de arcilla (5% en peso), observándose una reducción considerable tanto en el pico como en el promedio de la tasa de liberación de calor (HRR) de 1525 y 536 kW/m<sup>2</sup> respectivamente a 450 kW/m<sup>2</sup> (reducción del 70%) y 322 kW/m<sup>2</sup> (40% menos) determinados por calorimetría de cono [213], demostrando las posibilidades sinérgicas de emplear en combinación los retardantes de llama más convencionales con este tipo de nanorefuerzos [214-215].

## **2.6. Referencias.**

- [1] C.P. Park. Polyolefin Foams. In: Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology, D. Klemmner, K.C. Frisch, Eds., Hanser, Munich, 1991.
- [2] UK Zotefoams (1999). High Performance Polymers Oct. 2.
- [3] D.E. Eaves, Cell. Polym. 1998, 7, 297.
- [4] R.B. McClurg, Chem. Eng. Sci. 2004, 59, 5779.
- [5] J.S. Colton, N.P. Suh, Polym. Eng. Sci. 1987, 27, 485.
- [6] J.S. Colton, N.P. Suh, Polym. Eng. Sci. 1987, 27, 493.
- [7] J.S. Colton, N.P. Suh, Polym. Eng. Sci. 1987, 27, 500.
- [8] S.K. Goel, E.J. Beckman, AIChE J. 1995, 41, 357.
- [9] R.R. Puri, K.T. Collington, Cell. Polym. 1988, 7, 219.
- [10] J.C.A. Martínez-Díez, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, L.O. Arcos y Rábago, O. Almanza, J. Cell. Plast. 2001, 37, 21.
- [11] D. Klemmner, V. Sendjarevic. Polymeric Foams and Foam Technology, Hanser Publishers, Munich, 2<sup>nd</sup> Edition, 2004.
- [12] C.B. Park, L.K. Cheung, Polym. Eng. Sci. 1997, 37, 1.
- [13] A. Nojiri, T. Sawasaki, T. Koreeda, U.S. Patent 4,424,293, 1984.
- [14] A. Nojiri, T. Sawasaki, T. Konishi, S. Kudo, S. Onobori, Frukawa Rev. 1982, 34, 2.
- [15] Y.D. Lee, L.F. Wang, J. Appl. Polym. Sci. 1986, 32, 4639.
- [16] S. Kitagawa, T. Nakayama, M. Isono, U.S. Patent 4,766,159, 1987.
- [17] J.J. Park, L. Katz, N.G. Gaylord, U.S. Patent 5,149,579, 1992.

- [18] J.J. Park, L. Katz, N.G. Gaylord, U.S. Patent 5,116,881, 1991.
- [19] E.M. Philips, K.E. McHugh, M.B. Bradley, *Kunststoffe* 1992, 82, 671.
- [20] P. Spitael, C.W. Macosko, A. Sahnoune, Soc. Plast. Eng. Tech. Pap. ANTEC 2002, 1792.
- [21] Borealis, Daploy HMS Polypropylene for Foam Extrusion, 2004.
- [22] H.C. Jun, H.P. Lee, S.-C. Yi, K.O. Yoo, S.C. Oh, *J. Fire Sci.* 2000, 18, 245.
- [23] Y. Chen, Q. Wang, *Polym. Degrad. Stab.* 2007, 92, 280.
- [24] H. Hurnik. Chemical Blowing Agents. In: *Plastics Additives Handbook*, 5<sup>th</sup> ed, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, 2001.
- [25] J.E. Martini, N.P. Suh, F.A. Waldman. U.S. Patent 4,473,665, 1984.
- [26] G.L.A. Sims, W. Sirithongtaworn. *Cellular Polymers III*, RAPRA Coventry; April 1995, Paper 23.
- [27] G.L.A. Sims, C. Khunniteekool, *Cell. Polym.* 1996, 15, 1.
- [28] G.L.A. Sims, C. Khunniteekool, *Cell. Polym.* 1996, 15, 14.
- [29] A. Mahapatro, N.J. Mills, G.L.A Sims, *Cell. Polym.* 1998, 17, 252.
- [30] S. Abe, M. Yamaguchi, *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 79, 2146.
- [31] Y. Zhang, D. Rodrigue, A. Ait-Kadi, *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 90, 2111.
- [32] H.J. Tai, J.B. Wang, *J. Cell. Plast.* 1997, 3, 304.
- [33] M.A. Rodríguez-Pérez, A. Duijsens, J.A. de Saja, *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 68, 1237.
- [34] Sekisui Alveo. Product Guide, 2003, Roermond, The Netherlands.
- [35] S. Tokuda, T. Kemmotsu, *Radiat. Phys. Chem.* 1995, 46, 905.
- [36] S.K. Dey, P. Natarajan, M. Xanthos, SPE ANTEC Tech. Pap. 1996, 42, 1955.
- [37] C.B. Park, L.K. Cheung, S.-W. Song, *Cell. Polym.* 1998, 17, 221.
- [38] N. Fukushima, Y. Kitagawa, T. Okumura, K. Sakakura, U.S. Patent 4,522,955, 1982.
- [39] C.P. Park, U.S. Patent 5,348,795, 1994.
- [40] G. Wilkers, J. Stimler, K. Bly, H. Dunbar, E. Uhl, U.S. Patent 5,817,705, 1996.
- [41] H.E. Naguib, S-W. Song, C.B. Park, Y.J. Byon, SPE ANTEC Tech. Pap. 2000, 46, 1867.
- [42] H.E. Naguib, C.B. Park, P.C. Lee, D. Xu, N. Reichelt, *J. Cell. Plast.* 2003, 39.
- [43] J.E. Martini, F.A. Waldman, N.P. Suh, SPE ANTEC Tech. Pap. 1982, 1, 674.

- [44] W. Zhai, J. Yu, L. Wu, W. Ma, J. He, *Polymer* 2006, 47, 7580.
- [45] Z. Zhang, Y.P. Handa, (1998), *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* 1998, 36, 977.
- [46] D. Eaves. *Handbook of Polymer Foams*, Rapra Technology Limited, Shawbury, UK, 2004.
- [47] Y. Sato, K. Fujiwara, T. Takikawa, S. Takishima, H. Masuoka, *Fluid Phase Equilibria*, 1999, 162, 261.
- [48] Zotefoams webpage, manufacturing process details: [www.zotefoams.com/pages/EN/manufacturing-process.asp](http://www.zotefoams.com/pages/EN/manufacturing-process.asp).
- [49] V. Kumar, K.V. Nadella. *Microcellular foams*. In: *Handbook of Polymer Foams*, D. Eaves Ed., Rapra Technology, UK, 2004.
- [50] A.N.J. Spörrer, V. Alstädt, *J. Cell. Plast.* 2007, 43, 313.
- [51] P. Rachtanapun, S.E.M. Selke, L.M. Matuana, *SPE ANTEC Tech. Pap.* 2003, 1762.
- [52] J.R. Royer, Y.J. Gay, J.M. Desimone, S.A. Khan, *J. Polym. Sci.: Part B - Polym. Phys.* 2000, 38, 3168.
- [53] C. Kwag, C.W. Manke, E. Gulari, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 3048.
- [54] R.K. Senn, D.G. Shenefiel, *Mod. Plast.* 1971, 48, 66.
- [55] F. Martelli, *Mod. Plast.* 1969, 46, 146.
- [56] J.L. Throne. *Thermoplastic Foam Extrusion*, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, 2004.
- [57] X. Han, C. Zeng, L. James Lee, K.W. Koelling, D.L. Tomasko, *Polym. Eng. Sci.* 2003, 43, 1261.
- [58] W. Zheng, Y.H. Lee, C.B. Park, *J. Cell. Plast.* 2006, 42, 271.
- [59] Y.H. Lee, K.H. Wang, C.B. Park, M. Sain, *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 103, 2129.
- [60] M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, *Cell. Polym.* 1999, 18, 1.
- [61] O. Almanza, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, *Polymer* 2001, 42, 7117.
- [62] S.K. Goel, E.J. Beckman, *Cell. Polym.* 1993, 12, 251.
- [63] K.A. Arora, A.J. Lessor, T.J. McCarthy, *Macromolecules* 1998, 31, 4614.
- [64] A. Cooper, *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 207.
- [65] M.R. Holl, *Dynamic Analysis, Measurement, and Control of Cell Growth in Solid State Polymeric Foams*, Department of Mechanical Engineering, University of Washington, 1995. [Ph.D. Thesis]

- [66] M.R. Holl, J. Garbini, W.R. Murray, V. Kumar, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* 2000, 39, 868.
- [67] B.A. Rodeheaver, J.S. Colton, *Polym. Eng. Sci.* 2001, 41, 380.
- [68] M.B. Rhodes. In: *Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour*, N.C. Hilyard, A. Cunningham, Ed., Chapman and Hall, London, 1994.
- [69] G.L.A. Sims, C. Khunniteekool, *Cell. Polym.* 1994, 13, 137.
- [70] M.A. Rodríguez-Pérez, O. Alonso, A. Duijsens, J.A. de Saja, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1998, 36, 2587.
- [71] J. Kuhn, H.P. Ebert, M.C. Arduini-Schuster, D. Büttner, J. Fricke, *Int. J. Heat Mass Transfer* 1992, 35, 1795.
- [72] S.C. Cowin, *J. Mater. Sci.* 1991, 26, 5155.
- [73] L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular Solids, Structure and Properties*, 2<sup>nd</sup> Edition, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1999.
- [74] T.J. McCallum, M. Kontopoulou, C.B. Park, E.B. Muliawan, S.G. Hatzikiriakos, *Polym. Eng. Sci.* 2007, 1133.
- [75] J.K. Jørgensen, K. Redford, E. Ommundsen, A. Stori, *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 106, 950.
- [76] W. Kaewmesri, P.C. Lee, C.B. Park, J. Pumphusak, *J. Cell. Plas.* 2006, 42, 405.
- [77] C. Zeng, X. Han, L. James Lee, K.W. Koelling, D.L. Tomasko, *Adv. Mater.* 2003, 15, 1743.
- [78] S.K. Goel, E.J. Beckman, *Polym. Eng. Sci.* 1994, 34, 1137.
- [79] P.H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, T. Nakayama, M. Takada, M. Ohshima, A. Usuki, N. Hasegawa, H. Okamoto, *Polym. Eng. Sci.* 2002, 42, 1907.
- [80] S. Bhattacharya, R.K. Gupta, M. Jollands, S.N. Bhattacharya, *Polym. Eng. Sci.* 2009, 2070.
- [81] H.H. Winter, G. Gappert, H. Ito, *Macromolecules* 2002, 35, 3325.
- [82] G. Guo, K. H. Wang, C. B. Park, Y. S. Kim, G. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 104, 1058.
- [83] A.N. Gent, A.G. Thomas, *Rubber Chem. Tech.* 1963, 36, 597.
- [84] W.L. Ko, *J. Cell. Plast.* 1965, 1, 45.
- [85] G. Menges, F. Knipschild, *Polym. Eng. Sci.* 1975, 15, 623.

- [86] G. Menges, F. Knipschild. In: *Mechanics of Cellular Plastics*, N.C. Hilyard, Ed. Macmilan, New York, 1982, p. 22.
- [87] J.L. Throne. *Thermoplastic Foams*. Hinckley, Ohio: Sherwood Publishers, 1996.
- [88] J.I. Velasco, A.B. Martínez Benasat, D. Arencón, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, *Anales de Ingeniería Mecánica*, 1998, 2, 639.
- [89] J.I. Velasco, A.B. Martínez, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, *J. Mat. Sci.* 1999, 34, 431.
- [90] J.L. Ruiz-Herrero, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, *Mater. Sci. Forum* 2005, 480-481, 513.
- [91] M.H. Ozkul, *Polym. Eng. Sci.* 1994, 34, 794.
- [92] N.J. Mills. In: *Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour*, N.C. Hilyard, A. Cunningham, Eds. Chapman and Hall, London, 1994.
- [93] P. Loveridge, N.J. Mills, *Cell. Polym.* 1991, 10, 393.
- [94] M.A. Rodríguez-Pérez, *Cell. Polym.* 2002, 21, 117.
- [95] M.A. Rodríguez-Pérez, S. Rodríguez-Llorente, J.A. de Saja, *Polym. Eng. Sci.* 1997, 37, 959.
- [96] M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, *Polym. Test.* 1999, 19, 831.
- [97] M.A. Rodríguez-Pérez, O. Almanza, J.L. del Valle, A. González, J.A. de Saja, *Polym. Test.* 2001, 20, 253.
- [98] M.A. Rodríguez-Pérez, J.I. González-Peña, N. Witten, J.A. de Saja, *Cell. Polym.* 2002, 21, 165.
- [99] V. Kumar, M. VanderWel, J.E. Weller, K.A. Seeler, *J. Eng. Mater. Tech.* 1994, 116, 439.
- [100] V. Kumar, K.A. Seeler, *Proceedings of SPE ANTEC*, New Orleans, LA, USA, 1993, 2, 1823.
- [101] G. Wing, A. Pasricha, M. Tuttle, V. Kumar, *Polym. Eng. Sci.* 1995, 35, 673.
- [102] W.D. Armstrong, V. Kumar, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 2000, 38, 691.
- [103] M.A. Rodríguez-Pérez, J. Lobos, C.A. Pérez-Muñoz, J.A. de Saja, *J. Cell. Plas.* 2009, 45, 389.
- [104] M. Shimbo, I. Higashitani, Y. Miyano, *J. Cell. Plas.* 2007, 43, 157.
- [105] C. Jo, H.E. Naguib, *J. Cell. Plas.* 2007, 43, 111.

- [106] L.R. Glicksman. Heat transfer in foams. In: N.C. Hilyard, A. Cunningham, Eds. *Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour*, 1st edn. Chapman and Hall, London, 1994, pp. 9-21.
- [107] M.A. Schuetz, L.R. Glicksman. *Heat Transfer in Foam Insulation*. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 1982.
- [108] A. Ahern, G. Verbist, D. Weaire, R. Phelan, H. Fleurent, *Coll. Surf. A: Phys. Eng. Asp.* 2005, 263, 275.
- [109] M. Kaviany. *Principles of Heat Transfer in Porous Media (Mechanical Engineering Series)*, 2nd edn. Springer, 1999.
- [110] T. Yamashita, K. Suzuki, H. Adachi, S. Nishino, Y. Tomota, *Mater. Trans.* 2009, 50, 373.
- [111] T. Fiedler, E. Solórzano, A. Öchsner, *Mater. Lett.* 2008, 62, 1204.
- [112] S.M.H. Hosseini, M. Merkel, A. Öchsner, *Mater. Lett.* 2009, 63, 1135.
- [113] J. Vicente, F. Topin, J.-V. Daurelle, *Mater. Trans.* 2006, 47, 2195.
- [114] M. Saadatfar, C.H. Arns, M.A. Knackstedt, T. Senden, *Colloid Surf. A* 2004, 263, 284.
- [115] A. Sakellariou, T.J. Sawkins, T.J. Senden, A. Limaye, *Physica A* 2004, 339, 152.
- [116] A.P. Roberts, E.J. Garboczi, *Proc. R. Soc.* 2002, 458, 1033.
- [117] K. Taki, T. Yanagimoto, E. Funami, M. Okamoto, M. Ohshima, *Polym. Eng. Sci.* 2004, 44, 1004.
- [118] K. Taki, T. Nakayama, T. Yatsuzuka, M. Ohshima, *J. Cell. Plast.* 2003, 39, 155.
- [119] I. Tsivintzelis, A.G. Angelopolou, C. Panaviotou, *Polymer* 2007, 48, 5928.
- [120] H. Stanzick, M. Wichmann, J. Weise, L. Helfen, T. Baumbach, J. Banhart, *Adv. Eng. Mater.* 2002, 4, 814.
- [121] J. Banhart, H. Stanzick, L. Helfen, T. Baumbach, K. Nijhof, *Adv. Eng. Mater.* 2001 3, 407.
- [122] F. García-Moreno, M. Fromme, J. Banhart, *Adv. Eng. Mater.* 2004, 6, 416.
- [123] S. Youssef, E. Maire, R. Gaertner, *Acta Materialia* 2005, 53, 719.
- [124] M.D. Montminy, A.R. Tannenbaum, C.W. Macosko, *J. Colloid Inter. Sci.* 2004, 280, 202.
- [125] F. Fischer, G.T. Lim, U.A. Handge, V. Altstädt, *J. Cell. Plast.* 2009, 45, 441.

- [126] A. Elmoutaouakkil, G. Fuchs, P. Bergounhon, R. Peres, F. Peyrin, *J. Phys. D Appl. Phys.* 2003, 36, 3.
- [127] H.B. Shen, S. Nutt, D. Hull, *Compos. Sci. Technol.* 2004, 64, 2113.
- [128] M.A. Rodríguez-Pérez, E. Solórzano, F. García-Moreno, J.A. de Saja. In: L.P. Lefebvre, *Porous Metals and Metallic Foams: Metfoam*, 2007, p. 75.
- [129] M.A. Rodríguez-Pérez, *Adv. Polym. Sci.* 2005, 184, 97.
- [130] F. Ramsteinern, N. Fell, S. Forster, *Polym. Test.* 2001, 20, 661.
- [131] M. Ridha, V. Shim, *Exp. Mech.* 2008, 48, 763.
- [132] D. Weaire, M.A. Fortes, *Adv. Phys.* 1984, 43, 685.
- [133] R.K. Mackenzie, *Aco. Bull.* 1994, 29.
- [134] L.D. Wegner, L.J. Gibson, *Acta Metal. Mater.* 1995, 43, 1651.
- [135] M. Fátima, M.A. Fortes, *J. Matter. Sci. Lett.* 1993, 12, 1408.
- [136] K.C. Rusch, *J. Appl. Polym. Sci.* 1970, 14, 1263.
- [137] N.J. Mills, A. Gilchrist, *Cell. Polym.* 1997, 16, 87.
- [138] O.A. Almanza, L.O. Arcos y Rábago, M.A. Rodríguez-Pérez, A. González, J.A. de Saja, *J. Macromol. Sci. Phys. B* 2001, 40, 603.
- [139] E.Q. Clutton, G.N. Rice, *Prog. Rubber Plast. Tech.* 1991, 7, 38.
- [140] A.M. Kraynik, M.K. Neilsen, D.A. Reinelt, W.E. Warren. *Foam Micromechanics Structure and Rheology of Foams, Emulsions and Cellular Solids.* In: F. Sadoc, N. Rivier, Eds. *Foams and Emulsions*, 1999, Kluwer, Dordrecht, p. 259.
- [141] N.J. Mills, H. Zhu, *J. Mech. Phys. Solids* 1999, 47, 669.
- [142] O.A. Almanza, Y. Masso-Moreu, N.J. Mills, M.A. Rodríguez-Pérez, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2004, 42, 3741.
- [143] G. Gruenbaum, J. Miltz, *J. Appl. Polym. Sci.* 1983, 28, 135.
- [144] M.N. Bureau, M.F. Champagne, R. Gendron, *J. Cell. Plast.* 2005, 41, 73.
- [145] J. Miltz, O. Ramon, S. Mizrahi, *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, 38, 281.
- [146] P. Loveridge, N.J. Mills, *Proc. Cell. Polym. II Conf., Rapra Technology*, paper 21, 1993.
- [147] N.J. Mills, A. Gilchrist, *Cell. Polym.* 1999, 18, 157.
- [148] J.I. Velasco, A.B. Martínez, D. Arencón, O. Almanza, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, *Cell. Polym.* 2000, 19, 115.
- [149] J.C. Viana, *Plast. Rubb. Compos.* 2006, 35, 260.

- [150] J. Marcondes, K. Hatton, J. Graham, H. Schueneman, Packag. Tech. Sci. 2003, 16, 69.
- [151] F. Iannace, S. Iannace, G. Caprino, L. Nicolais, Polym. Test. 2001, 20, 643.
- [152] N.J. Mills, A. Gilchrist, J. Cell. Plast. 1997, 33, 264.
- [153] N.J. Mills, M.A. Rodríguez-Pérez, Cell. Polym. 2001, 20, 79.
- [154] L. Pilon, A.G. Fedorov, R. Viskanta, J. Cell. Plast. 2000, 36, 451.
- [155] S. Ankrah, R. Verdejo, N.J. Mills, Cell. Polym. 2002, 21, 237.
- [156] T. Pritz, J. Sound. Vibrat. 1994, 178, 315.
- [157] M.A. Rodríguez-Pérez, J. Lobos, C.A. Pérez-Muñoz, J.A. de Saja, L. González, B.M.A. del Carpio, Cell. Polym. 2008, 27, 347.
- [158] N. Müller, Spritzgegossene Integralschaumstrukturen mit ausgeprägter Dichtereduktion, Dissertation, University of Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Germany, 2006.
- [159] W. Michaeli, L. Florez, D. Obeloer, M. Brinkmann, J. Cell. Plast. 2009, 45, 321.
- [160] V. Kumar. Microcellular Plastics: Does Microcellular Structure Always Lead to an Improvement in Impact Properties? In: Proceedings of the 60th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, San Francisco, California, USA, 2002.
- [161] D.I. Collias, D.G. Baird, Polym. Eng. Sci. 1995, 35, 1167.
- [162] A.K. Bledzki, H. Kirschling, G. Steinbichler, P. Egger. Notched Impact Strengths of Compact and Microcellular Polycarbonate, In: Proceedings of the 63rd Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, Boston, Massachusetts, USA, 2005.
- [163] J.L. Throne, R.C. Progelhof, S. Kumar, J. Cell. Plast. 1985, 21, 123.
- [164] D. Rodrigue, S. Leduc, C. Tovar-Cisneros, R. González-Núñez. The Effect of Mould Temperature on Morphology of Injection Moulded HDPE Structural Foams, Blowing Agents and Foaming Processes, Frankfurt, Rapra Technology, 2007.
- [165] D.I. Collias, D.G. Baird, Polym. Eng. Sci. 1995, 35, 1178.
- [166] D. Bureau, V. Kumar, J. Cell. Plast. 2006, 42, 229.
- [167] R.P. Tye, Proceedings of the Cellular Polymers, an International Conference, London, March 1991, Rapra Technology, Ltd.
- [168] R.P. Tye, K.G. Coumou, High Temp. High Press. 1981, 13, 695.



- [169] ASTM C177: Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded-Hot-Plate Apparatus, 2004.
- [170] ISO DIS 8302: Thermal insulation - Determination of steady-state thermal resistance and related properties - Guarded hot plate apparatus, 1991.
- [171] ASTM C518: Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus, 2004.
- [172] ISO 8301: Thermal insulation -- Determination of steady-state thermal resistance and related properties -- Heat flow meter apparatus, 1991.
- [173] ASTM F433: Standard Practice for Evaluating Thermal Conductivity of Gasket Materials, 2009.
- [174] A. Cunningham, Proc. Int. Cent. Heat Mass. Trans. 1987, 24, 32.
- [175] O. Almanza, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2000, 38, 993.
- [176] P.G. Collishaw, J.R.G. Evans, J. Mater. Sci. 1983, 29, 486.
- [177] R.J.J. Williams, C.M. Aldao, Polym. Eng. Sci. 1983, 23, 32.
- [178] R.H. Russel, J. Am. Ceram. Soc. 1935, 18, 1.
- [179] A.G. Leach, J. Phys. D: Appl. Phys. 1993, 26, 733.
- [180] D. Bedeaux, R. Kapral, J. Chem. Phys. 1983, 79, 1783.
- [181] M.A. Schuetz, L.R. Glicksman, J. Cell. Plast. 1984, 20, 114.
- [182] G.W. Ball, R. Hurd, M.G. Walker, J. Cell. Plast. 1970, 66, 66.
- [183] R. Boetes, C.J. Hoogendoorn, Proc. Int. Cent. Heat Mass. Trans. 1987, 24, 14.
- [184] J. Francl, W.D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc. 1954, 37, 99.
- [185] O. Almanza, M. A. Rodríguez-Pérez, J. A. de Saja, J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys. 2004, 42, 1226.
- [186] O. Almanza, M. A. Rodríguez-Pérez, J. A. de Saja, Polym. Int. 2004, 53, 2038.
- [187] M.A. Rodríguez-Pérez, O. Alonso; J. Souto, J.A. de Saja, Polym. Test. 1997, 16, 287.
- [188] M.A. Rodríguez-Pérez, Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de Poliolefinas, tesis doctoral, Valladolid, 1998.
- [189] S. Vishu, Handbook of Plastics Testing Technology, John Wiley and Sons Inc., 1984.

- [190] J.E. Mark (ed.). Polymer Data Handbook, Oxford University Press, Inc., 1999.
- [191] R.C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 53er ed., The Chemical Rubber Co., Ohio, 1973.
- [192] M.A. Rodríguez-Pérez, O. Almanza, J.L. Ruiz-Herrero, J.A. de Saja, Cell. Polym. 2008, 27, 179.
- [193] M.A. Rodríguez-Pérez, J.I. González-Pena, J.A. de Saja, Eur. Polym. J. 2007, 43, 4474.
- [194] M.A. Rodríguez-Pérez, J.I. González-Pena, J.A. de Saja, Polym. Int. 2009, 58, 620.
- [195] Y. Yang, M.C. Gupta, K.L. Dudley, R.W. Lawrence, Nano Lett. 2005, 5, 2131.
- [196] Y. Yang, M.C. Gupta, K.L. Dudley, R.W. Lawrence, Adv. Mater. 2005, 17, 1999.
- [197] J. Shen, X. Han, L.J. Lee, J. Cell. Plas. 2006, 42, 105.
- [198] M.R. Thompson, G.H. Motlagh, K.J. Oxby, A.N. Hrymak, J. Appl. Polym. Sci. 2010, 115, 646.
- [199] S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent, C. Lacabanne, Macromolecules 2003, 36, 5187.
- [200] J.K.W. Sandler, J.E. Kirk, I.A. Kinloch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, Polymer 2003, 44, 5893.
- [201] B.E. Kilbride, J.N. Coleman, J. Fraysse, P. Fournet, M. Cadek, A. Drury, S. Hutzler, S. Roth, W.J. Blau, J. Appl. Phys. 2002, 92, 4024.
- [202] A. Nogales, G. Broza, Z. Roslaineck, K. Schulte, I. Sics, B.S. Hsiao, A. Sanz, M.C. García-Gutiérrez, D.R. Rueda, C. Domingo, T.A. Ezquerra, Macromolecules 2004, 37, 7669.
- [203] A. Linares, J.C. Canalda, M.E. Cagiao, M.C. García-Gutiérrez, A. Nogales, I. Martín-Gullón, J. Vera, and T.A. Ezquerra, Macromolecules 2008, 41, 7090.
- [204] G.H. Motlagh, A.N. Hrymak, M.R. Thompson, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 2007, 45, 1808.
- [205] G.H. Motlagh, A.N. Hrymak, M.R. Thompson, Polym. Eng. Sci. 2008, 687.
- [206] L.S. Birnbaum, D.F. Staskal, Environ. Health Persp. 2004, 112, 9.
- [207] N. Najafi-Mohajeri, C. Jayakody, G.L. Nelson. In: Fire and Polymers, Materials and Solutions for Hazard Prevention, G.L. Nelson, C.A. Wilkie Eds.; ACS Symposium Series 797, American Chemical Society: Washington, DC, 2001, chapter 7.

- [208] M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel, Eds. Fire Retardancy of Polymers: The Use of Intumescence, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1998.
- [209] P. Penczek, R. Ostrysz, D. Krassowski. In: Proceedings of Flame Retardants 2000, London, UK, Interscience Communications: London, 2000, p. 105.
- [210] M. Sain, S.H. Park, F. Suhara, S. Law, Polym. Degrad. Stab. 2004, 83, 363.
- [211] S.M. Lomakin, G.E. Zaikov, E.V. Koverzanova, Oxid. Commun. 2005, 28, 451.
- [212] J.Q. Wang, W.K. Chow, J. Appl. Polym. Sci., 2005, 97, 366.
- [213] J.W. Gilman, T. Kashiwagi, E.P. Giannelis, E. Manias, S. Lomakin, J.D. Lichtenhan, P. Jones. In: Fire Retardancy of Polymers: The Use of Intumescence; M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel, Eds.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 1998, p. 203.
- [214] J.W. Gilman, Appl. Clay Sci. 1999, 15, 31.
- [215] P. Penczek, R. Ostrysz, D. Krassowski. In: Proceedings of Flame Retardants 2000, London, UK, Interscience Communications, London, p. 105.

# **Capítulo 3**

**Materiales y técnicas de  
caracterización empleadas.**



### 3.1. Materias primas.

Como etapa previa a la presentación de los resultados experimentales de caracterización de las distintas espumas de base poliolefínica, conviene conocer las principales características de las materias primas constituyentes de los distintos materiales, así como los respectivos sólidos de referencia empleados como precursores y parámetros básicos de espumación.

El presente capítulo hace especial hincapié en las características del agente espumante químico empleado en la preparación de las espumas por compresión, la azodicarbonamida, sobre todo en lo que toca a aquellas características que se han demostrado anteriormente como siendo esenciales en el proceso de espumación: tamaño promedio y distribución de tamaños de partícula, temperatura de descomposición térmica y cantidad de gas liberado (véase sección 2.4.1 del capítulo 2). Asimismo, se procede a una breve descripción de los principales refuerzos, bien nanométricos, como la montmorillonita o las nanofibras de carbono, o micrométricos, como el hidróxido de magnesio. En el apartado dedicado a los precursores sólidos, se ha optado por una caracterización preliminar de los mismos en base a las principales técnicas experimentales de caracterización. Por último, y aunque en el capítulo de resultados experimentales se analicen más en detalle los parámetros de espumación asociados a cada espuma y cómo influyen en la estructura final de la misma, al final de este capítulo se presentan los valores típicos de los principales parámetros de espumación (temperatura, tiempo, presión, etc.) asociados tanto a la espumación por compresión como por disolución de gas.

Previamente a la caracterización preliminar del agente espumante químico usado en el proceso de compresión y de los tres tipos de refuerzos empleados, montmorillonita, hidróxido de magnesio y nanofibras de carbono, se presenta un pequeño resumen de la matriz polimérica empleada para las espumas en base PP, así como de los principales aditivos de proceso y respectivas cantidades.

Se ha optado en todos los casos, ya sea para la producción de espumas por compresión o disolución de gas, con y sin refuerzos funcionales, por una matriz polimérica basada en una mezcla de 50 phr de un PP-HMS de alta resistencia en fundido, de nombre comercial *Daploy WB130HMS* de *Borealis*, y 50 phr de un PP homopolímero lineal empleado en aplicaciones de extrusión (*PP Isplen 050 G1E* de

*Repsol*). Esta proporción resultó de la optimización de las mejores condiciones de reología de la mezcla en fundido para evitar en primer lugar la espumación del material durante la etapa de composición en la extrusora de doble husillo por descomposición térmica del espumante químico, y en segundo garantizar la suficiente resistencia en fundido del polímero durante la etapa de expansión de la espuma. En el caso particular del proceso por disolución de gas se ha optado por un PP homopolímero lineal reciclado ligeramente más fluido que el utilizado en las espumas moldeadas por compresión. Para más detalles sobre la importancia de la reología de la matriz polimérica consultar la sección 2.4.1.

En lo que toca a los materiales espumados por un proceso de espumación química por compresión, fue necesario añadir durante la etapa de composición el agente espumante químico, en nuestro caso la azodicarbonamida (ADC). Excepto en el caso de las espumas de LDPE, donde se empleó un elevado porcentaje de ADC, 18.5 phr (véase tabla 3.1), debido a que las principales aplicaciones de este tipo de espumas (acolchados, protección, etc.) requieren de elevadas expansiones del polímero (densidades  $< 100 \text{ kg/m}^3$ ), se emplearon dos porcentajes distintos de ADC para la preparación de las diversas espumas en base PP: 1.5 y 3.5 phr. Estos reducidos valores de ADC fueron seleccionados en primer lugar por las particularidades asociadas a las espumas producidas, esto es, espumas de densidad media-alta pensadas para aplicaciones estructurales ( $\rho > 100 \text{ kg/m}^3$ , por tanto no requiriendo de porcentajes tan elevados de agente espumante), y en segundo para permitir un análisis más preciso de la optimización tanto de las condiciones de espumación como de la formulación de cara a lograr la máxima expansión teórica del material.

Entre los aditivos comunes añadidos a los distintos materiales en base PP caben destacar dos: el ácido esteárico y el talco. El ácido esteárico ha sido empleado en todos los casos en que la formulación incorporaba ADC como lubricante interno de proceso en una proporción del 0.2 phr, reduciendo la viscosidad de la mezcla posibilitando el procesado a temperaturas más reducidas y, por lo tanto, limitando la posible descomposición parcial del agente espumante durante la etapa de composición y el procesado de mezclas con altos contenidos de refuerzo mineral (caso de los materiales con hidróxido de magnesio).

El talco fue incorporado en todas las formulaciones en base PP como nucleante heterogéneo de generación de las celdas durante la primera etapa del proceso de espumación, la nucleación (véase sección 2.3). Es bien conocida la efectividad del talco como nucleante tanto del proceso de cristalización como de generación de celdas en la espumación del PP [1-3], de ahí su uso como aditivo del proceso de espumación. En el caso del proceso de espumación por disolución de gas, y aunque la nucleación se consigue por la brusca caída de presión al despresurizar el gas, se optó por añadir la misma cantidad de talco (1 phr) que a las demás formulaciones, de esa manera eliminando su posible influencia en la generación de una estructura celular final distinta entre ambos procesos de espumación. En la sección 2.3 se explica más detenidamente la importancia del talco como nucleante heterogéneo de generación de las celdas, y que a grandes rasgos determina, junto con otros componentes de la formulación (presencia o no de partículas) u otras variables como la temperatura o la caída de presión, la posibilidad de regular la estructura celular final de la espuma, en particular en el proceso de espumación química por compresión. En la sección 3.1.1 se presenta la caracterización preliminar de la azodicarbonamida empleada como espumante químico de las espumas preparadas por compresión, sobre todo en lo que toca a la temperatura de descomposición térmica y porcentaje de gas(es) liberado(s). Esta caracterización previa fue empleada posteriormente para determinar el porcentaje exacto de ADC añadido a cada material para su espumación (véase sección 3.3).

Además de la matriz polimérica, agente espumante químico y aditivos, y con el objetivo de preparar materiales celulares multifuncionales, se añadieron diferentes tipos de refuerzos funcionales. En particular se consideraron dos tipos de refuerzos de dimensión nanométrica: la montmorillonita (MMT), un silicato laminar que se caracteriza por el espesor nanométrico de sus láminas; y las nanofibras de carbono (CNF), un material en base carbono de geometría fibrilar con un diámetro en el rango nanométrico. En ambos casos, estos refuerzos fueron incorporados en porcentajes considerados reducidos (siempre por debajo del 20% en peso), sobre todo en el caso de la MMT. Además de estos dos refuerzos nanométricos, se consideró un tercer tipo, en este caso micrométrico y de uso más extendido en la industria, el hidróxido de magnesio, añadido en muy elevados porcentajes con el objetivo de producir materiales celulares con una superior resistencia al fuego. En el siguiente apartado se presenta la



caracterización preliminar de estos tres refuerzos, haciendo especial hincapié en su análisis termogravimétrico y tamaño y distribución de tamaños, y posteriormente de los precursores sólidos de las espumas.

En el caso de las espumas de polipropileno reforzado con montmorillonita (PP-MMT) analizadas en la sección 4.3 del capítulo 4, el refuerzo nanométrico (MMT) fue incorporado vía concentrado (*masterbatch*) comercial de un PP homopolímero compatibilizado con una montmorillonita organofilizada, esto es, modificada químicamente para hacerla compatible con una matriz poliolefínica de naturaleza hidrofóbica como el PP. Para más detalles sobre este *masterbatch* comercial de PP con MMT, véase la sección 3.1.2. En particular, se añadió este concentrado para que el nanocompuesto obtenido al final de la etapa de composición presentara una cantidad efectiva de MMT organofilizada de 5.0 phr.

El hidróxido de magnesio fue incorporado en muy elevados porcentajes como refuerzo funcional en forma de polvo a la extrusora de doble husillo junto con los demás componentes para obtener al final dos compuestos: uno al 50% en peso de  $Mg(OH)_2$  y otro al 70%, en ambos casos valores nominales. Debido a la reducida densidad aparente del hidróxido de magnesio y por tanto alta proporción en volumen, las elevadas cantidades fueron añadidas en dos pasadas en la extrusora de doble husillo, con una tercera de homogeneización final del material.

Por último, los nanocompuestos de PP con nanofibras de carbono fueron preparados incorporando las nanofibras durante la etapa de composición a los demás componentes (véase sección 3.2.1), al final obteniéndose un elevado abanico de porcentajes de nanofibras de cara a su posterior espumación y caracterización: 5, 10, 12.5, 15, 17.5 y 20% en peso de nanofibras de carbono.

### 3.1.1. *Agente espumante químico: azodicarbonamida.*

Por el buen balance de características de cara a los cuatro criterios de selección de un espumante químico presentados en la sección 2.4.1 del capítulo 2, se seleccionó la azodicarbonamida (ADC) como espumante para la espumación química por compresión de las diversas espumas de polietileno de baja densidad (LDPE) y de polipropileno (PP).

Como el principal interés de caracterización de la ADC se encuentra en su comportamiento de descomposición térmica, al que habría que añadir la influencia de

parámetros morfológicos como el tamaño promedio de partícula y respectiva distribución de tamaños, se incluyen las dos técnicas de caracterización que se han demostrado en la literatura ser las más indicadas para este tipo de análisis: el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) o combinación de ambas (TGA/DSC) [4-6].

En el caso de las espumas de LDPE y debido a la relativamente elevada temperatura de descomposición de la ADC en estado puro (véase tabla 2.1, sección 2.4.1), se añadió a la formulación óxido de zinc (ZnO), que activa el inicio de descomposición de la ADC, reduciendo la temperatura de descomposición a valores más cercanos a la temperatura de fusión del LDPE y acelerando la cinética de descomposición – véase fig. 2.20, sección 2.4.1. En la siguiente tabla se presentan los distintos componentes de la formulación básica de LDPE empleada en su espumación química por compresión:

Tabla 3.1. Formulación de los films usados en la espumación química del LDPE.

Componente	Composición (phr)*
LDPE	100.000
Peróxido de dicumilo al 40%	1.700
Azodicarbonamida	18.500
Ácido Esteárico	0.110
ZnO	0.075

\*phr: *parts per hundred of resin* (partes por cien de polímero)

Tomando como referencia esta formulación, preparada en la extrusora de doble husillo, se prepararon los distintos nanocompuestos de LDPE con hectorita (3 y 7% en peso de hectorita), incorporando a esta formulación básica la hectorita en forma de concentrado (*masterbatch*), previamente preparado igualmente por mezclado en fundido en la extrusora de doble husillo de la hectorita en forma de polvo, un agente compatibilizante de base PE, de nombre comercial *Fusabond® E MB100D*, y un polietileno de baja densidad (*LDPE Lupolen® 1800 H*), utilizado comúnmente en aplicaciones de extrusión. En la sección 3.3, donde se presentan las principales técnicas de caracterización de los precursores sólidos, se presenta la caracterización preliminar del film usado como sólido de referencia de las espumas de LDPE.

En el caso de las espumas de polipropileno, y debido a la elevada temperatura de fusión del PP, junto con las buenas características reológicas de la matriz a la temperatura de descomposición teórica de la ADC (véase tabla 2.1), se optó por no activar el espumante. La ADC se descompone exotérmicamente a una temperatura de unos 200-220 °C liberando una mezcla de gases, entre los que destacan el N<sub>2</sub> y el CO, que actúan como espumantes de la matriz sólida reblandecida. Tanto la reacción global como las reacciones secundarias de descomposición de la ADC en aire, así como detalles relacionados con la influencia de parámetros como el tamaño de partícula o la temperatura en su cinética de descomposición, son presentadas en la sección 2.4.1.

Previamente a la caracterización básica de la ADC empleada en la presente tesis, suministrada en forma de polvo y de nombre comercial *Porofor ADC/M-C1*, por análisis termogravimétrico (TGA), cabe destacar las principales propiedades suministradas por el fabricante (*Lanxess Energizing Chemistry*), presentadas de forma resumida en la siguiente tabla:

Tabla 3.2. Principales propiedades de la azodicarbonamida *Porofor ADC/M-C1*.

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
<b>Tamaño promedio de partícula (<math>d_{50}</math>)</b>	3.9 ± 0.6 μm
<b>Volátiles</b>	≤ 0.3% en peso
<b>Contenido ADC</b>	99.1% en peso
<b>Temperatura de descomposición</b>	214 °C
<b>Liberación de gas</b>	228 cm <sup>3</sup> /g (a 210 °C en DOP)
<b>Densidad</b>	1.65 g/cm <sup>3</sup>

Datos del fabricante: *Lanxess Energizing Chemistry*

Se trata de un grado de ADC seleccionada por su reducido tamaño de partícula (≈ 4 μm), optimizando las condiciones de espumación (cinéticas más rápidas de descomposición – ver influencia del tamaño de partícula en la cinética de descomposición de la ADC presentada en la fig. 2.21) y características morfológicas finales de las espumas (uniformidad de estructura celular), al facilitar una buena distribución y dispersión durante la etapa de composición. Se ha demostrado experimentalmente que el empleo de espumantes químicos de menor tamaño de partícula y distribución más estrecha de tamaños permite la obtención de espumas con una estructura celular más uniforme [7].

El análisis termogravimétrico (TGA) fue realizado en un equipo *TGA/DSC 1, STAR System de Mettler Toledo* a una velocidad de 20 °C/min entre 50 y 500 °C en una atmósfera de aire, al ser el medio más parecido al de descomposición térmica del espumante durante la expansión de los materiales. Cabe decir que el análisis de la pérdida de peso por TGA puede resultar insuficiente en lo que toca a establecer con exactitud las temperaturas y velocidades asociadas bien a la generación de los gases de espumación o bien a la posterior descomposición de otros subproductos sólidos de descomposición de la ADC, o, como se verá más adelante, analizar la cantidad de espumante presente en cada uno de los materiales precursores. Por ello, se ha incluido junto a cada una de las curvas de pérdida de peso la primera derivada de la curva termogravimétrica, también designada curva dTGA. A continuación se presenta la curva de pérdida de peso y respectiva derivada de temperatura (dTGA) para el *Porofor ADC/M-C1*, así como una tabla resumen con los resultados.

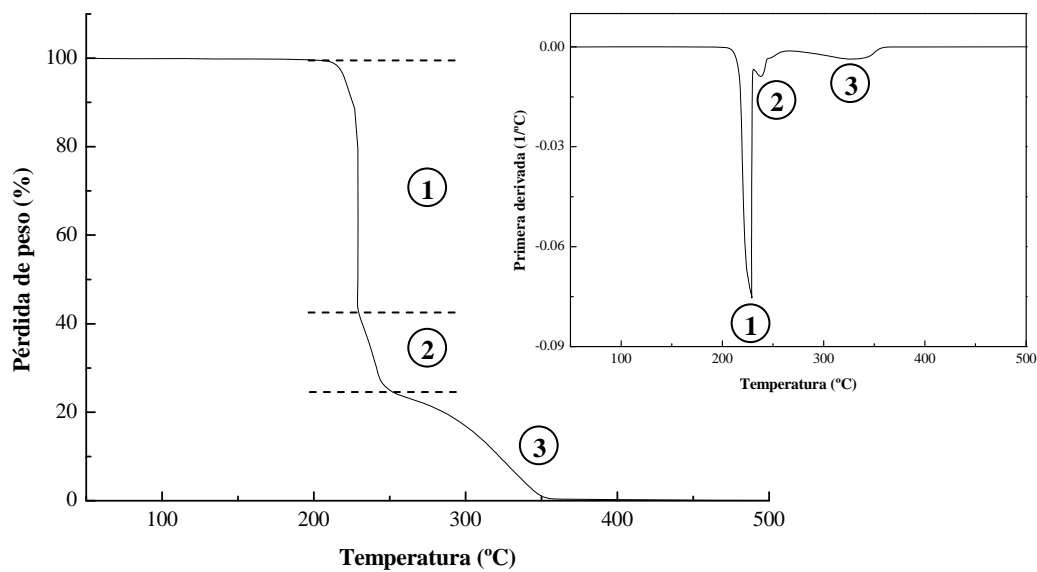


Figura 3.1. Curva de pérdida de peso y respectiva derivada de temperatura (dTGA) obtenidas por análisis termogravimétrico en aire a 20 °C/min para el *Porofor ADC/M-C1*.

Tabla 3.3. Datos del análisis termogravimétrico del *Porofor ADC/M-CI* (20 °C/min, aire).

Paso	Pérdida de peso (%)	Temperatura (°C)			
		Inicio	Punto de inflexión	Punto medio	Final
1	58.93	178.7	229.2	229.2	231.0
2	18.94	230.7	238.2	239.9	271.0
3	21.92	271.4	323.8	319.0	410.6
Residuo final	0.21	-			

Como se puede apreciar, y aunque el fabricante indique que la temperatura de descomposición del *Porofor ADC/M-CI* es de 214 °C (tabla 3.2), la curva de pérdida de masa y respectiva derivada de temperatura nos presenta una situación de pérdida de masa del material asociada a su descomposición mucho más compleja, con tres etapas distintas de pérdida de peso: una primera etapa de caída brusca a aproximadamente 230 °C (empezada a 179 °C y finalizada a 231 °C), con una pérdida de casi un 60% en peso; una segunda de caída moderada a 240 °C (inicio: 231 °C; final: 271 °C) – 19% en peso; y una última etapa a 319 °C (inicio: 271 °C; final: 410 °C) – 22% en peso.

La primera etapa se encuentra asociada a la pérdida de peso del material debida a su descomposición térmica y generación de los distintos gases que actúan como agentes hinchantes durante el proceso de espumación. Hay que tener presente que en la literatura se ha considerado que aproximadamente un 36% en peso de los productos de descomposición de la azodicarbonamida son gases, principalmente N<sub>2</sub> y CO (tabla 2.1, sección 2.4.1 [8]); la segunda caída, considerablemente más suave que la primera tanto en lo que toca a pérdida de peso como a velocidad, es debida a su vez a la descomposición térmica de algunos de los subproductos sólidos de descomposición de la ADC, entre los que destaca el *biuret* y la *urazole*; la última etapa de pérdida de peso, igualmente suave cuando comparada con la primera, considera la descomposición térmica de los subproductos sólidos más estables de descomposición de la ADC, como el ácido cianúrico [8].

Por tanto, y en lo que toca al conocimiento de la temperatura y cinética de generación de los gases de espumación, se puede decir que la primera es superior a la indicada por el fabricante (230 °C en lugar de 214 °C) y que la liberación de los gases se da de forma prácticamente instantánea. Particularmente importante es el hecho de que aunque en la literatura se indique que los gases liberados corresponden a

aproximadamente un 36% en peso [9], los datos experimentales demuestran una caída inicial debida a la liberación de los gases por descomposición térmica de la ADC de aproximadamente un 60%. Aún admitiendo que en este rango de temperatura se solape la descomposición de algún subproducto sólido, sigue siendo un valor muy superior al comúnmente indicado en la literatura. Por tanto, se ha recalculado el valor del volumen de gas liberado por unidad de masa de azodicarbonamida en base a la curva de pérdida de masa obtenida por TGA. Considerando un valor experimental de pérdida de peso del 58.93% (tabla 3.3) y la proporción existente entre los tres principales gases resultantes de la descomposición térmica de la ADC (65% en peso de N<sub>2</sub>, 32% de CO y 3% de CO<sub>2</sub>, véase tabla 2.1 del capítulo 2) y respectivas densidades, se llegó a un valor experimental de volumen de gas y, por tanto de espumante, liberado por masa de ADC de 479.8 cm<sup>3</sup>/g, considerablemente superior al valor comúnmente presentado en la literatura de 200-300 cm<sup>3</sup>/g. Este valor fue posteriormente empleado para determinar el grado de expansión máximo teórico para cada una de las formulaciones y eficacia del proceso de espumación de cara a alcanzar la máxima expansión.

Tomando como referencia la curva de pérdida de peso y los datos de las temperaturas asociadas a cada una de las etapas de descomposición térmica del material, fue posible, como se verá más adelante, determinar por TGA la cantidad exacta de ADC añadida a cada material.

Por tanto, como principales conclusiones de la caracterización preliminar de la azodicarbonamida empleada en las diversas formulaciones espumadas químicamente por compresión, además de la superior temperatura de descomposición comparada con la comúnmente indicada en la literatura ( $\approx 230$  °C), hay que añadir el considerablemente superior porcentaje en peso asociado a la liberación de los gases que actúan como espumante ( $\approx 60\%$  en peso) y, por tanto, superiores valores absolutos de liberación de gas ( $\approx 480$  cm<sup>3</sup>/g de ADC).

Para complementar el estudio termogravimétrico de la ADC se procedió a la determinación por TGA/DSC, técnica que combina la calorimetría diferencial de barrido (DSC) con algunas de las ventajas de la termogravimetría, como las elevadas temperaturas de horno, de la entalpía asociada a la reacción de descomposición de la ADC. Es bien sabido que esta reacción es fuertemente exotérmica, liberando un exceso de calor que de alguna manera ha de ser evacuado durante la etapa de estabilización de

la espuma. Es por ello que un análisis del calor liberado por g de ADC es de especial interés. A continuación se presenta la curva de calentamiento obtenida por TGA/DSC para el *Porofor ADC/MC-1*:

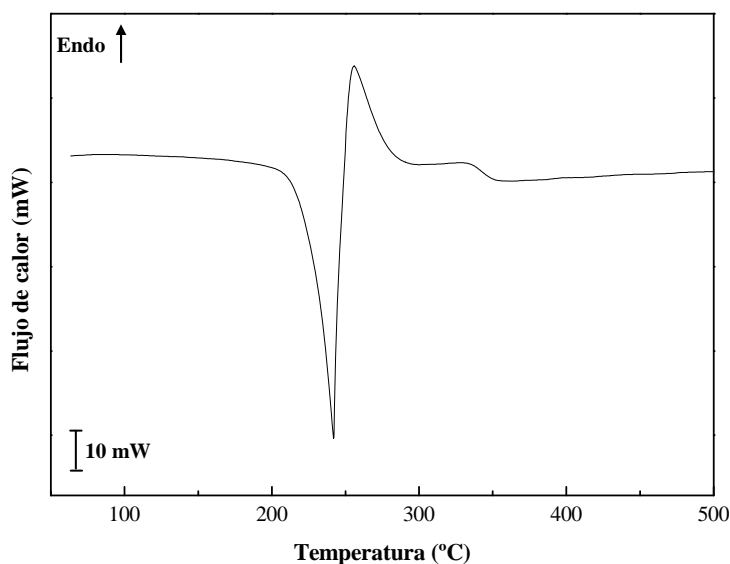


Figura 3.2. Curva de calentamiento obtenida por TGA/DSC a 20 °C/min para el *Porofor ADC/MC-1*.

Se puede apreciar el pico muy intenso y agudo correspondiente a la descomposición exotérmica de la ADC para dar lugar a los diversos gases considerados previamente ( $N_2$ , CO y  $CO_2$ ). Analizando la entalpía asociada a esta descomposición térmica se puede tener una idea de la influencia del calor liberado durante la etapa de generación de los gases de espumación en la espuma resultante. Esta entalpía fue calculada por integración directa del pico en la curva de flujo de calor frente al tiempo de ensayo, siendo que se obtuvo un valor aproximado de 469.3 J/g de ADC. Otros trabajos han demostrado que este pico exotérmico puede desdoblarse en dos, dependiendo de si la ADC se encuentra o no activada con sales metálicas como ZnO, cuya presencia afecta a la cinética de descomposición de la ADC [10]. El segundo pico endotérmico corresponde a la descomposición de los subproductos sólidos generados durante la descomposición inicial de la ADC para dar lugar a los gases de espumación.

3.1.2. *Montmorillonita*.

Además del talco, añadido en forma de *masterbatch* y que actúa como nucleante de expansión de las burbujas de gas, se incorporaron partículas de tipo montmorillonita (MMT), un tipo de organosilicato, a algunas de las formulaciones en base PP, con el objetivo de comparar cómo la presencia de estas afecta el comportamiento de espumación y las propiedades finales de las espumas. Las partículas fueron incorporadas en forma de *masterbatch* en base PP, de nombre comercial *Nanomer C32P* (*Nanocor, Inc.*), ya parcialmente dispersadas y compatibilizadas. En particular, y de acuerdo con el fabricante, se trata de un *masterbatch* con un porcentaje en peso del 75% en peso de un PP homopolímero lineal y PP-g-MA (PP injertado con anhídrido maleico) y un 25% en peso de una montmorillonita modificada con un catión orgánico (*octadecyl amine cation*). Algunas de las principales propiedades de este *masterbatch* de PP-MMT son presentadas en la siguiente tabla:

Tabla 3.4. Principales propiedades del *masterbatch Nanomer C32P*.

Propiedad	Valor
Densidad	0.910 g/cm <sup>3</sup>
Índice de fluidez	4.0 dg/min
Módulo elástico a flexión	1.9 GPa
Temperatura de flexión bajo carga, HDT	110 °C

Datos del fabricante: *Nanocor, Inc.*

Para comprobar los datos suministrados por el fabricante, se analizaron las principales características de la matriz polimérica por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y se determinó la proporción de arcilla modificada por análisis termogravimétrico (TGA).

Para el análisis de las características cristalinas de la matriz polimérica por DSC se empleó un calorímetro de *Perkin Elmer*, modelo *Pyris 1* con *Intracooler IIP*, empleando el siguiente programa: calentamiento de 30 a 200 °C a 10 °C/min para borrado de la historia térmica; enfriamiento a 10 °C/min de 200 a 30 °C; y segundo calentamiento de 30 a 200 °C (10 °C/min) para análisis de la cristalinidad. En la siguiente figura se presentan las curvas correspondientes al segundo calentamiento y enfriamiento obtenidas para el *Nanomer C32P*:



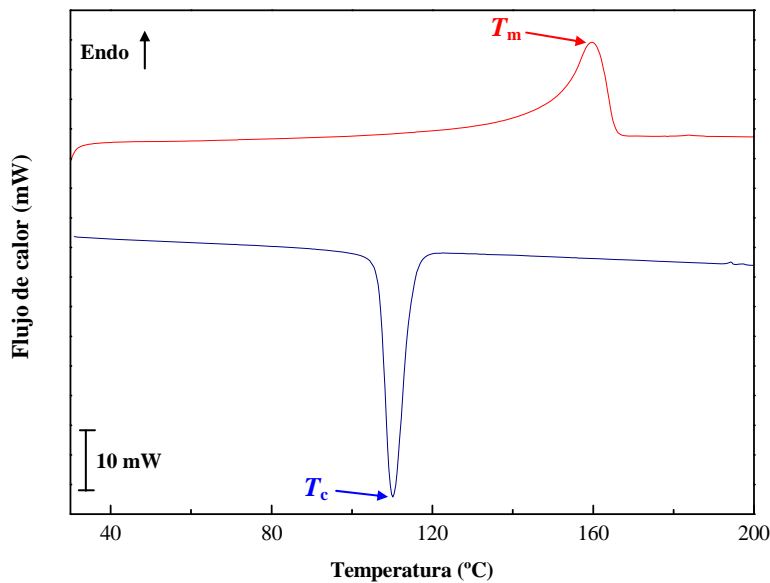


Figura 3.3. Curvas de calentamiento (rojo) y enfriamiento (azul) obtenidas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) a 10 °C/min para el *Nanomer C32P*.

El porcentaje de cristalinidad ( $X_c$ ) presentado en la tabla 3.5 fue determinado a partir de la siguiente expresión considerando la entalpía asociada tanto al pico de fusión del material ( $\Delta H_m$ ) como al de cristalización ( $\Delta H_c$ ):

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_m^0 w_p} \times 100, \quad (3.1)$$

donde  $w_p$  es la fracción en peso de PP,  $\Delta H_i$  es o bien la entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) o de cristalización ( $\Delta H_c$ ) de la muestra y  $\Delta H_m^0$  es la entalpía teórica del PP 100% cristalino (207.1 J/g [11]).

Tabla 3.5. Resultados del análisis térmico por DSC para el *Nanomer C32P* (10 °C/min).

$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c^c$ (%)	$X_c^m$ (%)
110.2	159.6	-71.2	79.6	34.4	38.4

La presencia de un único pico de fusión y de los valores de temperatura de los máximos de los picos de fusión ( $T_m$ ) y de cristalización ( $T_c$ ) indican que la fracción polimérica del *masterbatch* es un PP homopolímero, en concordancia con los datos del fabricante. Estos datos serán más tarde comparados con los obtenidos para los precursores sólidos y respectivas espumas de PP con MMT.

A continuación se analizan las curvas de pérdida de peso y primera derivada de temperatura obtenidas por análisis termogravimétrico:

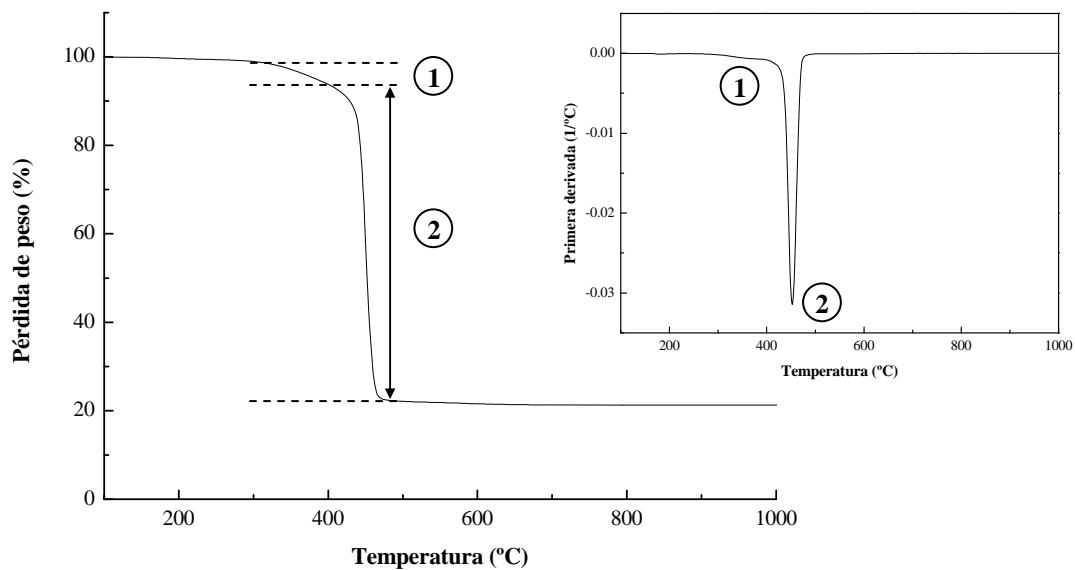


Figura 3.4. Curva de pérdida de peso y respectiva derivada de temperatura (dTGA) obtenidas por análisis termogravimétrico en aire a 20 °C/min para el *Nanomer C32P*.

Tabla 3.6. Datos del análisis termogravimétrico del *Nanomer C32P* (20 °C/min, aire).

Paso	Pérdida de peso (%)	Temperatura (°C)			
		Inicio	Punto de inflexión	Punto medio	Final
1	5.00	123.0	382.5	345.3	384.4
2	73.6	386.3	452.4	450.1	854.8
<b>Residuo final</b>	21.4	-			

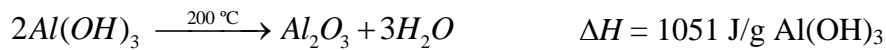
Como se aprecia por los resultados presentados en la tabla anterior, se observa por TGA una ligera caída del 5% en peso (paso 1) previa a la descomposición de la fracción polimérica del material (paso 2). Esta primera caída es debida a la extracción del catión orgánico empleado para organofilizar la arcilla (*octadecyl amine cation*) y su

posterior descomposición térmica. En la literatura se ha demostrado que las temperaturas de extracción y descomposición de cationes orgánicos del tipo amina como el empleado en la modificación de la MMT en el *masterbatch* considerado, se encuentran respectivamente en torno a los 180 y 310-320 °C [12]. Por tanto, si se tiene en cuenta el residuo inorgánico final (21.4% en peso) y la primera pérdida de peso asociada a la fracción orgánica de la arcilla (5% en peso y, por tanto,  $\approx$  19% en peso del total de la arcilla modificada) se llega a un valor de 26.4% en peso de arcilla en el *masterbatch*, valor que concuerda con el suministrado por el fabricante para el *masterbatch* (25% en peso de MMT modificada). El valor ligeramente superior puede explicarse por el solapamiento durante la primera caída del compatibilizante orgánico de anhídrido maleico empleado para facilitar la compatibilización del PP con la arcilla modificada.

### 3.2.3. Hidróxido de magnesio.

Junto con el hidróxido de aluminio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , el hidróxido de magnesio, también conocido como MDH (*Magnesia Di-Hidratada*), constituye uno de los refuerzos más empleados en matrices poliolefinicas para aplicaciones donde se requiera la ignifugación del material, debido a sus características de retardante de llama y efecto de supresor de humos [13]. Aunque no sea tan eficaz como el  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ya que este proporcionalmente libera más agua durante su descomposición endotérmica, el hidróxido de magnesio presenta la ventaja fundamental de una considerablemente superior temperatura de descomposición (aproximadamente 340 °C frente a los 200 °C del hidróxido de aluminio, véase fig. 3.5), facilitando su empleo en compuestos de base PP. El  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , aunque inicialmente más atractivo para aplicaciones de ignifugación, presenta el inconveniente de descomponerse a una temperatura muy cercana a las temperaturas típicas de procesado del PP, haciendo su uso inviable.

(a)



(b)

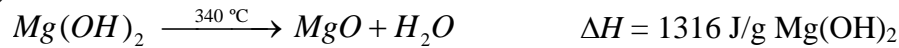


Figura 3.5. Descomposición endotérmica del (a) hidróxido de aluminio,  $Al(OH)_3$ , y del (b) hidróxido de magnesio,  $Mg(OH)_2$  [14].

En la siguiente tabla se presentan las principales características del hidróxido de magnesio, de nombre comercial *Magnifin H-5 KV*, de *Albemarle, Martinswerk*, incorporado en elevados porcentajes a una matriz de base PP para su posterior espumación por compresión:

Tabla 3.7. Principales propiedades del *Magnifin H-5 KV*.

Propiedad	Valor
Tamaño de partícula	$d_{10} = 0.7 - 1.0 \text{ } \mu\text{m}$
	$d_{50} = 1.6 - 2.0 \text{ } \mu\text{m}$
	$d_{90} = 2.4 - 4.4 \text{ } \mu\text{m}$
Densidad	$2.38 \text{ g/cm}^3$
Superficie específica BET ( $N_2$ )	$2.0 - 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$
Conductividad eléctrica	$\leq 250 \text{ } \mu\text{S/cm}$
Pérdida de peso a $1200\text{ }^\circ\text{C}$	31% en peso

En la siguiente micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) se muestra la típica morfología hexagonal de las partículas de hidróxido de magnesio:

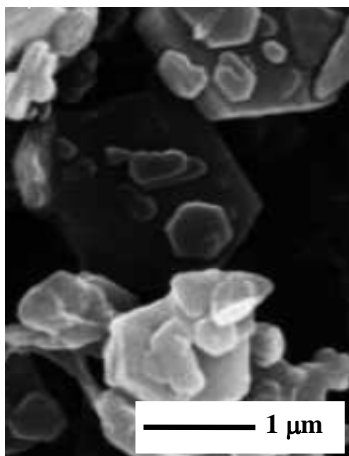


Figura 3.6. Micrografía obtenida por SEM mostrando la forma hexagonal de las partículas de  $Mg(OH)_2$ .

A continuación se presentan las curvas de pérdida de peso y respectiva derivada de temperatura, así como una tabla resumen con los principales resultados obtenidos por TGA para el *Magnifin H-5 KV*:

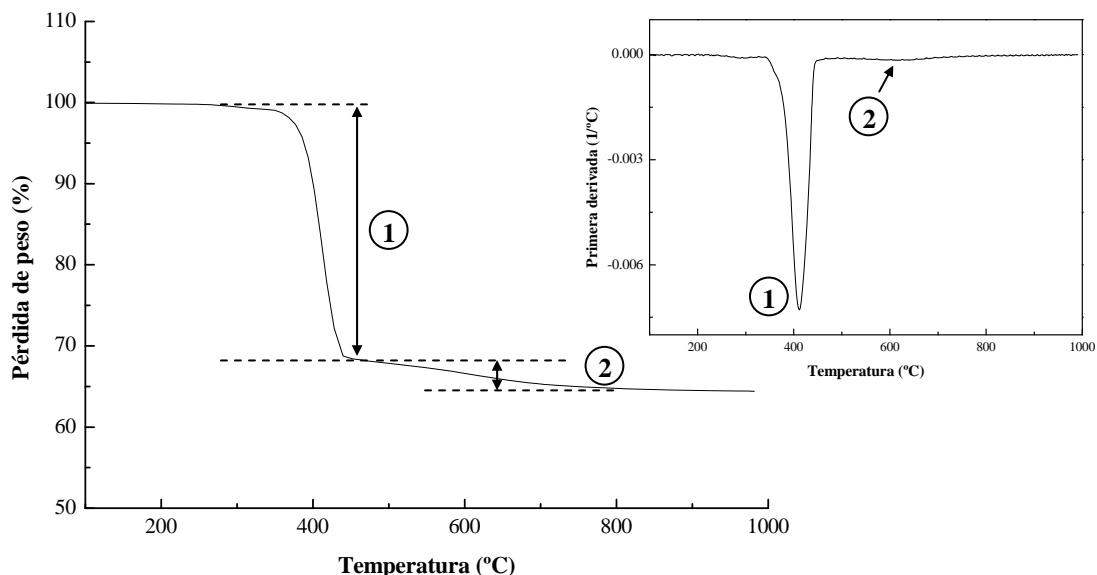


Figura 3.7. Curva de pérdida de peso y respectiva derivada de temperatura (dTGA) obtenidas por análisis termogravimétrico en aire a 20 °C/min para el *Magnifin H-5 KV*.

Tabla 3.8. Datos del análisis termogravimétrico del *Magnifin H-5 KV* (20 °C/min, aire).

Paso	Pérdida de peso (%)	Temperatura (°C)			
		Inicio	Punto de inflexión	Punto medio	Final
1	32.21	154.4	409.3	409.3	509.4
2	3.22	509.4	629.8	629.8	871.5
Residuo final	64.57	-			

Aunque la primera caída de peso (paso 1), asociada a la descomposición térmica del hidróxido de magnesio para dar lugar a magnesia, MgO (fig. 3.5b), presente un valor ligeramente superior al valor teórico determinado en base a los pesos moleculares de ambos componentes ( $\approx 31\%$  en peso), si se tiene en cuenta que el *Magnifin H-5 KV* es un grado de hidróxido de magnesio modificado superficialmente con un 3% en peso de una silicona, recalculando la pérdida de peso asociada únicamente a la fracción mineral ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) se obtiene un valor experimental para la caída de peso del 31%,

idéntico al valor teórico. Como se puede ver en la siguiente figura, donde se presenta el espectro FT-IR del *Magnifin H-5 KV*, adaptado de la referencia [14], se observan los picos característicos correspondientes a los enlaces de un recubrimiento en base silicona: enlaces Si-C (picos a 1262 y 802  $\text{cm}^{-1}$ ) y Si-O-Si y Si-O-C (1096 y 1023  $\text{cm}^{-1}$ ).

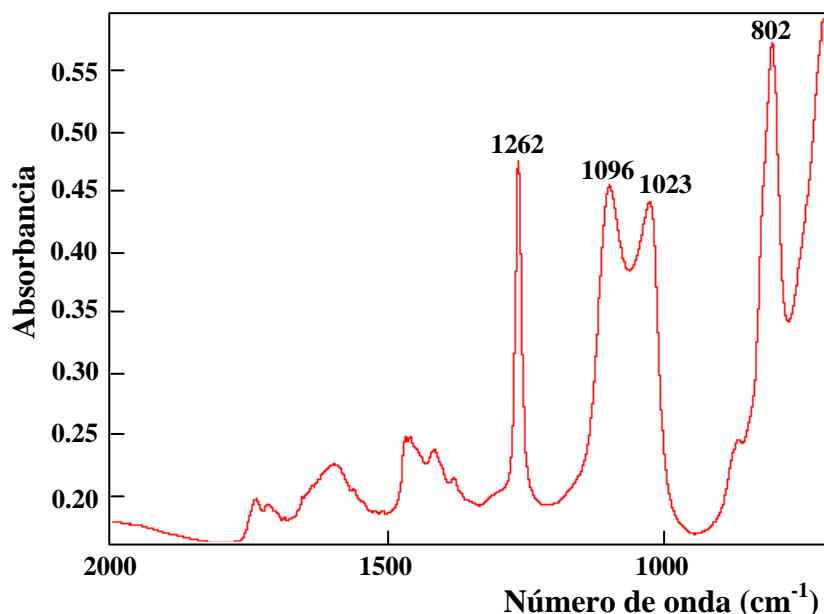


Figura 3.8. Espectro FT-IR del *Magnifin H-5 KV* (adaptado de [14]).

La pérdida de peso de aproximadamente 3% en peso correspondiente al paso 2 (de unos 500 a 750  $^{\circ}\text{C}$ ) ha sido asignada a la descarbonatación de impurezas de tipo carbonato de magnesio (magnesita, dolomita, etc.) comúnmente presentes junto con el hidróxido de magnesio modificado [15].

Analizando la curva de calentamiento obtenida por TGA/DSC (fig. 3.9) se observa un intenso pico asociado a la descomposición endotérmica del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  para dar lugar a  $\text{MgO}$  con liberación de agua. En lo que toca a temperaturas, la descomposición empieza a 340.6  $^{\circ}\text{C}$  y finaliza a 490.7  $^{\circ}\text{C}$ , siendo el máximo de 418.1  $^{\circ}\text{C}$ . Por tanto, y aunque comúnmente se considere el valor de 340  $^{\circ}\text{C}$  como la temperatura de descomposición del hidróxido de magnesio, este valor es más bien indicativo del inicio de la descomposición, siendo que esta sigue una cinética cuyo máximo de endotermia se encuentra por encima de los 400  $^{\circ}\text{C}$  y que termina a aproximadamente 500  $^{\circ}\text{C}$ . La entalpía asociada a esta reacción de descomposición endotérmica fue de 1362.9 J/g de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , prácticamente idéntica al valor de 1371 J/g de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  indicado por el fabricante.

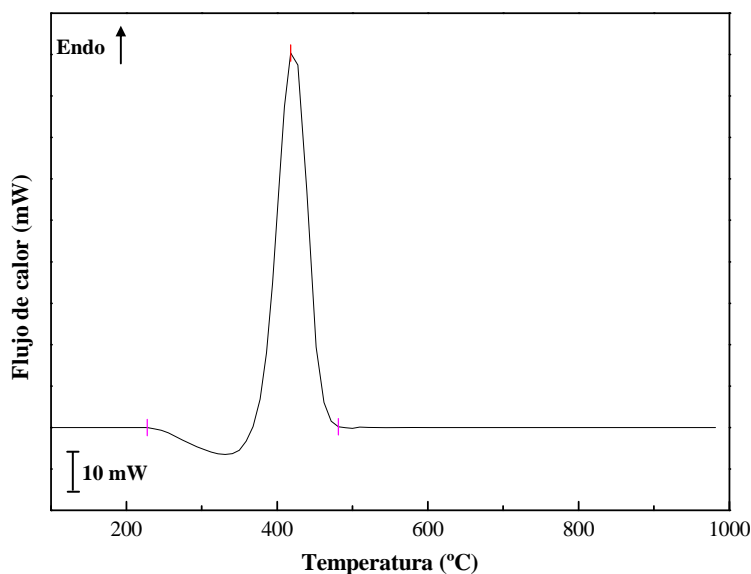


Figura 3.9. Curva de calentamiento obtenida por TGA/DSC a 20 °C/min para el *Magnifin H-5 KV*.

#### 3.1.4. Nanofibras de carbono.

En el caso de las espumas presentadas en la sección 4.5 del capítulo de resultados experimentales, se añadió a la matriz polimérica en base PP porcentajes variables de nanofibras de carbono con el objetivo de estudiar el comportamiento de las espumas producidas en función del porcentaje de nanofibras, en particular para aplicaciones de conducción térmica y eléctrica, al ser bien conocidas las elevadas propiedades de transporte de estos refuerzos en base carbono [16]. Por tanto, y como etapa previa al estudio de estos materiales, cabe considerar la caracterización básica de las nanofibras empleadas, sobre todo en lo que toca a su distribución de tamaños (longitud y diámetro) y principales características intrínsecas, resultado directo de su proceso de fabricación.

En la siguiente tabla se presentan las principales características de las nanofibras de carbono empleadas:

Tabla 3.9. Principales propiedades de las nanofibras de carbono empleadas en las espumas de PP.

Propiedad	Valor
Diámetro de fibra	20 – 80 nm
Longitud de fibra	> 30 $\mu\text{m}$
Densidad	> 1.97 $\text{g/cm}^3$
Superficie específica	150-200 $\text{m}^2/\text{g}$
Energía superficial	$\approx 120 \text{ mJ/m}^2$
Grado de grafitización	$\approx 70\%$
Resistividad eléctrica	$10^{-3} \Omega\cdot\text{m}$
Contenido de partículas metálicas	6 – 8%
Módulo de Young (teórico)	230 GPa
Resistencia (teórica)	2.7 GPa

Como se puede ver por los valores presentados en la tabla anterior, las nanofibras de carbono, fabricadas por *Grupo Antolín, S.A.*, empresa española localizada en Burgos, también conocidas como s-VGCF (*submicron Vapor Grown Carbon Fiber*) por sus reducidos diámetros, que les permiten tener una elevada relación de aspecto comparable a la de algunos tipos de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) [17], presentan una elevada grafitización resultado de su proceso de síntesis a elevada temperatura (*floating catalyst technique* a aproximadamente 1100 °C). Este elevado grado de grafitización, junto con su estructura de tipo vasos apilados (*stacked-cup*, ver fig. 3.10b) explica sus buenas propiedades mecánicas y de conducción eléctrica y térmica, con el único inconveniente de fragilizar su estructura, como se verá más adelante en la sección 4.5, y, por tanto, dificultar su incorporación y mezclado en fundido con una matriz termoplástica por técnicas convencionales de procesado como la extrusión sin rotura de las mismas.



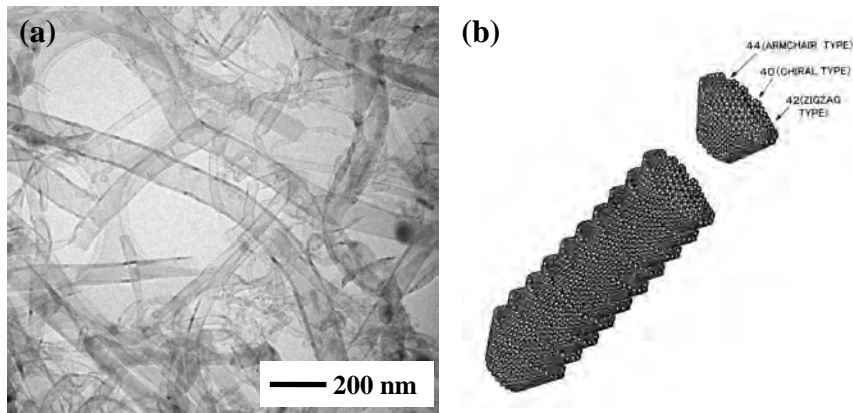


Figura 3.10. (a) Micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión de las nanofibras de carbono y (b) esquema de la estructura de tipo vasos apilados (*stacked-cup*).

A continuación se presenta la distribución de diámetros de estas nanofibras de carbono:

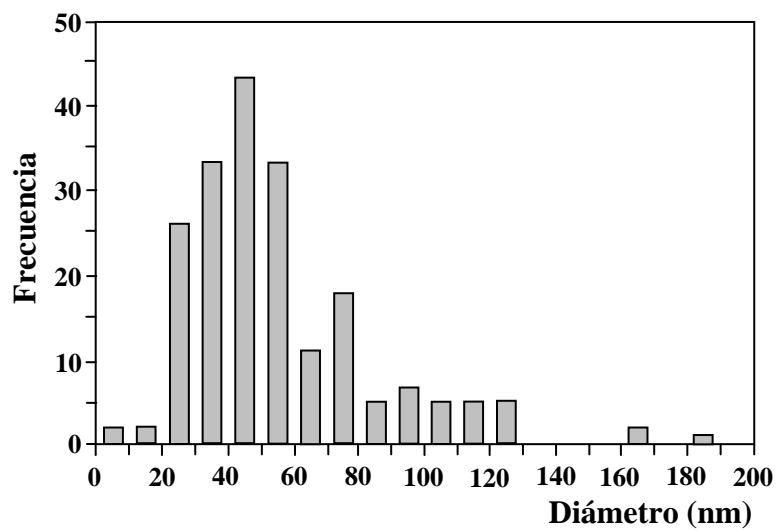


Figura 3.11. Distribución de diámetros de las nanofibras de carbono obtenida por microscopía electrónica de transmisión. Datos del fabricante: *Grupo Antolín, S.A.*

### **3.2. Composición y preparación de los precursores sólidos.**

#### *3.2.1. Etapa de composición.*

Previamente a la preparación de los precursores y su posterior espumación en la prensa de platos calientes, y debido a la complejidad de cada una de las formulaciones (véase tabla 3.13), fue necesaria una etapa de composición de los distintos materiales con todos los componentes en una forma fácilmente manipulable. Esta etapa de composición fue realizada en una extrusora de doble husillo corrotatoria, alimentando por separado cada uno de los componentes (matriz polimérica, agente espumante químico, ácido esteárico, talco y otros aditivos y refuerzos necesarios para el procesado de cada uno de los materiales), enfriando el material a la salida de la boquilla de perfil circular de 3 mm de diámetro de la extrusora en una bañera de agua, secándolo y triturándolo en una granceadora. Debido al elevado número de componentes y distinta granulometría, así como a las reducidas proporciones de algunos de ellos o elevados porcentajes de refuerzo en el caso de los materiales con hidróxido de magnesio, cada una de las mezclas fue homogeneizada una vez incorporada la totalidad del respectivo refuerzo pasando el material extruído y granceado una última vez por la extrusora.

En la fig. 3.12 se presenta la línea de extrusión empleada en la composición de los distintos materiales. Esta línea consta de tres partes: una extrusora de doble husillo corrotante, a la cual se alimentan los distintos componentes de la formulación (matriz polimérica por una tolva y aditivos/refuerzos en forma de polvo por una tolva secundaria), se procede a su composición/mezclado por acción combinada de calor y presión, y se aporta a la salida de la extrusora una forma al material (perfil circular de 3 mm de diámetro); una bañera de refrigeración de agua, donde se procede paulatinamente al enfriamiento de este perfil circular; y, por último, una granceadora, encargada de triturar el perfil para la posterior preparación de los precursores sólidos por moldeo por compresión.

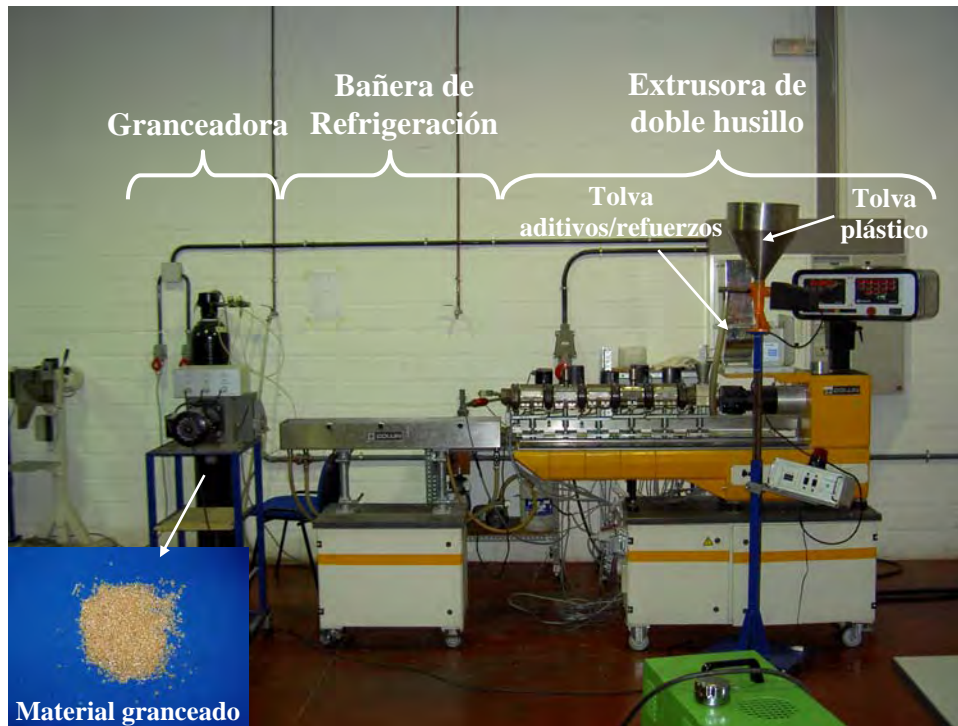


Figura 3.12. Línea de extrusión empleada en la composición de los distintos materiales en base PP y material granceado.

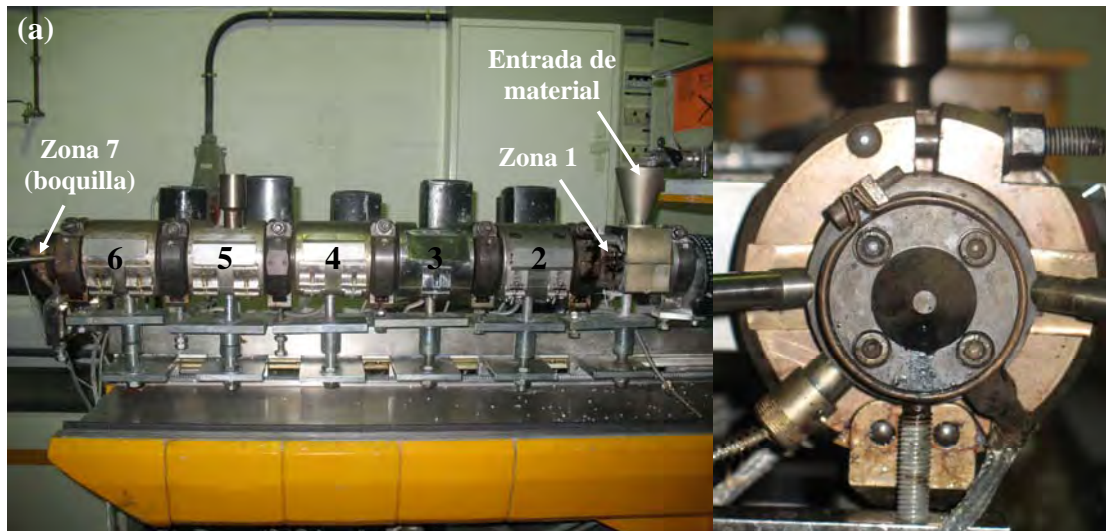


Figura 3.13. (a) Extrusora de doble husillo con las 7 zonas de calentamiento y (b) detalle de la boquilla (zona 7).

En las siguientes tablas se presentan los principales parámetros de la etapa de composición de los materiales con nanopartículas de montmorillonita, MMT, nanofibras

de carbono, CNF, e hidróxido de magnesio,  $Mg(OH)_2$ , en particular, las temperaturas seleccionadas para las diversas zonas de la extrusora de doble husillo (ver fig. 3.13) y la velocidad de giro de los husillos:

Tabla 3.10. Parámetros de la etapa de composición de los nanocompuestos de PP con MMT y CNF.

Zonas extrusora	Temperatura (°C)
Zona 1	135
Zona 2	140
Zona 3	140
Zona 4	150
Zona 5	150
Zona 6	150
Zona 7	155
<b>Velocidad husillos</b>	<b>160 rpm</b>

Tabla 3.11. Parámetros de la etapa de composición de los compuestos de PP con  $Mg(OH)_2$ .

Zonas extrusora	Temperatura (°C)
Zona 1	135
Zona 2	135
Zona 3	135
Zona 4	135
Zona 5	135
Zona 6	140
Zona 7	145
<b>Velocidad husillos</b>	<b>160 rpm</b>

Aunque estos valores puedan parecer inicialmente contradictorios al encontrarse las temperaturas por debajo de la temperatura de fusión del PP (160-165 °C), hay que tener en cuenta que el calor generado por disipación viscosa debido a la fricción del polímero y sobre todo de los refuerzos con la superficie interna del cilindro de la extrusora es considerable y en este caso suficiente como para permitir el procesado de los materiales a tan reducida temperatura. Además, y debido a la particularidad de estas formulaciones, que llevan incorporadas un componente, la ADC, que se pretende dispersar en la matriz polimérica sin descomposición, lo cual resultaría en la espumación del material en el interior de la extrusora y pérdida de control del proceso, se decidió trabajar a estas temperaturas tan reducidas y a velocidades de giro considerablemente elevadas (160 rpm), reduciendo el tiempo de residencia de la ADC

en el interior de la extrusora. Estos perfiles de temperatura resultaron de la optimización de las condiciones de procesado de cara a conseguir un material sólido sin descomposición térmica parcial de la ADC.

De referir igualmente que debido a los elevados porcentajes de refuerzo incorporados, los materiales con  $Mg(OH)_2$  no sólo tuvieron que ser preparados realizando dos pasadas en la extrusora con una tercera de homogeneización, como requirieron de menores temperaturas de procesado, resultando igualmente en superiores esfuerzos desarrollados por el motor de la máquina. En todo caso, y aunque se aprecien ligeras diferencias de temperaturas de procesado entre los materiales con MMT y CNF y los compuestos con  $Mg(OH)_2$ , estas simplemente se debieron a la optimización de las condiciones para cada material.

En el caso del material a espumar por disolución de gas en el autoclave esta etapa previa de composición de la matriz polimérica con todos los aditivos, en este caso sin incorporar la azodicarbonamida, fue realizada alimentando los materiales en forma de granza previamente mezclados físicamente y colocados en una única tolva a la extrusora de doble husillo. Posteriormente a su mezclado en fundido en el interior de la extrusora, el material se hizo pasar por la boquilla de perfil circular de 3 mm de diámetro, siendo enfriado por contacto directo con agua en una bañera, secado y triturado en una granceadora (ver fig. 3.12). En la siguiente tabla se presentan las temperaturas y la velocidad de giro de husillos empleadas en la etapa de composición de este material:

Tabla 3.12. Parámetros de la etapa de composición del material de referencia de las espumas producidas por disolución de gas.

<b>Zonas extrusora</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
Zona 1	135
Zona 2	140
Zona 3	140
Zona 4	150
Zona 5	150
Zona 6	150
Zona 7	155
<b>Velocidad husillos</b>	<b>160 rpm</b>

Debido al elevado número de formulaciones consideradas en la presente memoria, se presenta en la siguiente tabla un resumen de los distintos componentes y respectivas cantidades empleados en la preparación de las diversas espumas de base poliolefínica por compresión y disolución de gas en autoclave:

Tabla 3.13. Resumen de los distintos componentes y respectivas cantidades empleados en la preparación de las diversas espumas de base poliolefínica presentadas en la presente memoria. Nota: phr - *parts per hundred of resin* (partes por cien de polímero).

Proceso de espumación	Matriz polimérica	Agente espumante	Otros aditivos	Refuerzos
Espumación química por compresión	LDPE	Químico ADC: 18.5 phr	DCP: 1.7 phr ZnO: 0.075 phr Ácido esteárico: 0.11 phr	Hectorita: 3 y 5% en peso
	PP-HMS: 50 phr PP homopolímero: 50 phr	Químico ADC: 1.5-3.5 phr	Ácido esteárico: 0.2 phr Talco: 1.0 phr	Montmorillonita: 5.0 phr
	PP-HMS: 50 phr PP homopolímero: 50 phr	Químico ADC: 3.5 phr	Ácido esteárico: 0.2 phr Talco: 1.0 phr	Mg(OH) <sub>2</sub> : 50 y 70% en peso
	PP-HMS: 50 phr PP homopolímero: 50 phr	Químico ADC: 1.5 phr	Ácido esteárico: 0.2 phr Talco: 1.0 phr	CNF: 5, 10, 12.5, 15, 17.5 y 20% en peso
Espumación física por disolución de gas	PP-HMS: 50 phr PP reciclado: 50 phr	Físico CO <sub>2</sub>	Ácido esteárico: 0.2 phr Talco: 1.0 phr	-

### 3.2.2. Precursores sólidos.

Una vez preparados los distintos materiales por extrusión y granceados a un tamaño de partícula fácilmente manipulable, se procedió a la preparación de los precursores sólidos como etapa previa a su espumación. Esta etapa, realizada en la misma prensa de platos calientes empleada posteriormente para la espumación de los materiales por compresión (fig. 3.14a) y que básicamente consiste en el mismo proceso que el de espumación pero a menores temperaturas (por debajo de la temperatura de descomposición del espumante pero por encima de la de reblandecimiento del polímero), permite adaptar el material sólido previo a su espumación a la forma final deseada del molde (fig. 3.14b), eliminando posibles problemas de crecimiento localizado por acumulación de grana o atrapamiento de aire.

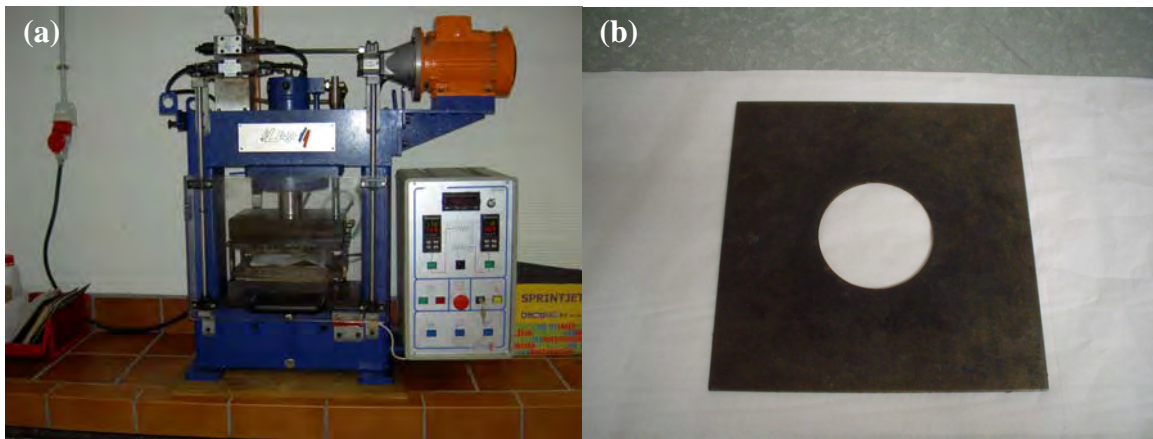


Figura 3.14. (a) Foto de la prensa de platos calientes empleada en la preparación de los precursores sólidos y posterior espumación química de los materiales por compresión y (b) foto del molde circular ( $\Phi = 74$  mm).

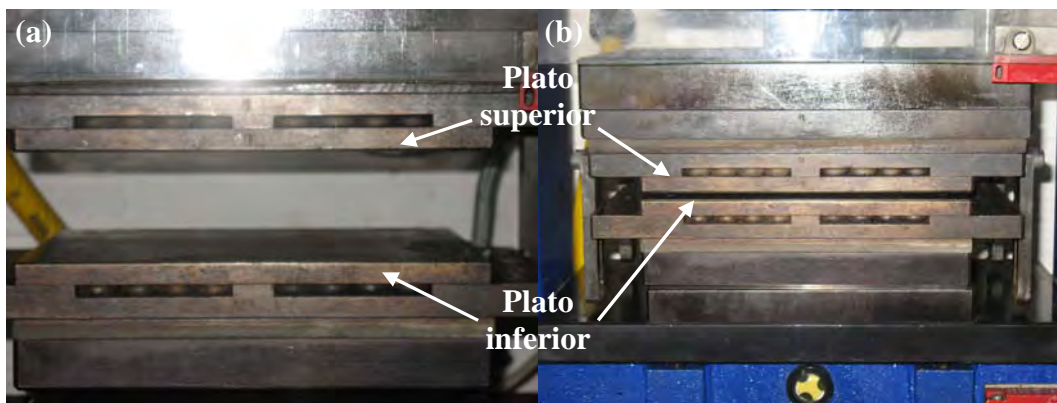


Figura 3.15. Prensa de platos calientes con los platos en posición (a) abierta y (b) cerrada.

Se empleó el molde circular presentado en la fig. 3.14b, caracterizado por una profundidad de 3 mm y un diámetro de 74 mm, combinado con dos placas sólidas colocadas a ambos lados del molde. Para evitar que el material se pegara a las placas se colocaron entre dichas placas y el molde circular dos láminas de teflón de 0.5 mm de espesor.

En la preparación de los precursores sólidos de todas las espumas en base PP, esto es, los precursores sólidos de las espumas sin refuerzos (PP), con montmorillonita (PP-MMT), con hidróxido de magnesio (PP-Mg(OH)<sub>2</sub>) y con nanofibras de carbono (PP-CNF), se empleó siempre la misma presión de moldeo, 15 bar, y temperatura, 175

°C, idéntica para los dos platos de la prensa de platos calientes (ver fig. 3.15). Previamente a la aplicación de la presión (bajada del plato superior) se realizó una etapa de reblandecimiento de los gránulos del material por forma a garantizar una aplicación adecuada de la presión en toda la superficie del material y flujo del mismo para relleno total del molde. Tanto la temperatura (175 °C) como el tiempo de moldeo (aproximadamente 7 min entre la etapa de reblandecimiento y la de aplicación de la presión) fueron optimizados para garantizar un moldeo uniforme del material sin descomposición parcial de la ADC, comprobada a posteriori a través de la determinación de la densidad del precursor sólido.

### **3.3. Técnicas de caracterización de los precursores sólidos.**

Previamente a la espumación de los distintos precursores sólidos, bien por espumación química por compresión o espumación física por disolución de gas, se procedió a su caracterización básica, al considerarse crucial el conocimiento de los mismos tanto en el comportamiento de espumación como en la estructura final de las espumas (estructura celular y morfología de los compuestos y nanocompuestos).

Se ha optado por seguir un esquema de caracterización de los precursores por tipo de técnica. En particular, se incluyen los resultados del análisis termogravimétrico, realizados igualmente en el equipo *TGA/DSC 1, STAR System* de *Mettler Toledo* a una velocidad de 20 °C/min en aire, con la diferencia de haber sido hechos entre 50 y 1000 °C, densidad experimental de los compuestos y respectiva fracción de vacíos, y difracción de rayos-X. Para los ensayos de difracción de rayos-X (DRX) se empleó un difractómetro de la marca *Bruker*, modelo *D8*, con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ) operando a 45 kV y 40 mA, realizándose un barrido de 1 a 60° con un paso de 0.033° cada 0.06 s.

#### *3.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA/DSC).*

A continuación se presenta la curva de pérdida de peso y respectiva derivada de temperatura, así como una tabla resumen con las temperaturas asociadas a las diversas etapas de pérdida de peso, para el film empleado como precursor sólido de las espumas de LDPE:



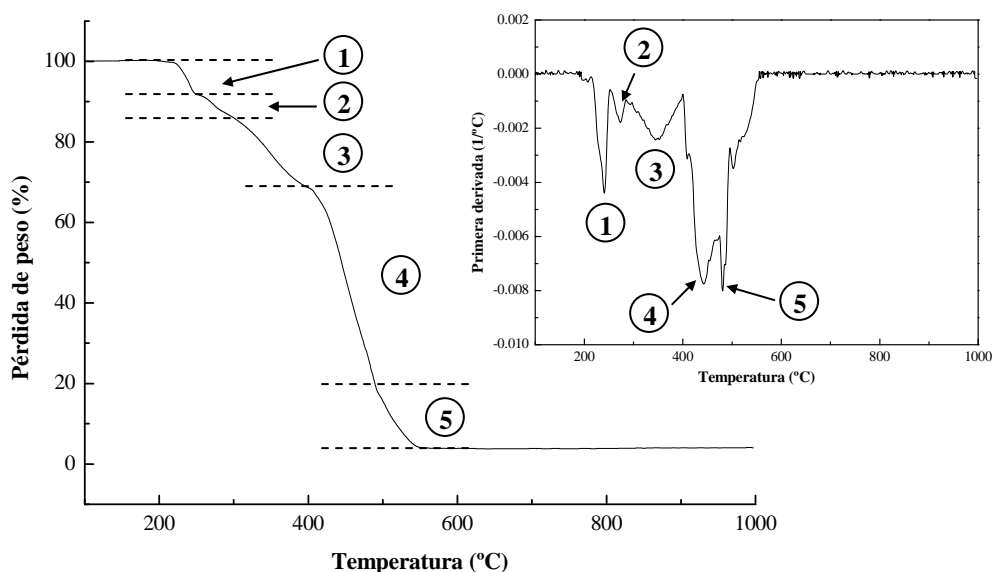


Figura 3.16. Curva de pérdida de peso y respectiva derivada de temperatura (dTGA) obtenidas por análisis termogravimétrico en aire a 20 °C/min para el film de LDPE con ADC.

Tabla 3.14. Datos del análisis termogravimétrico del film de LDPE con ADC (20 °C/min, aire).

Paso	Pérdida de peso (%)	Temperatura (°C)		
		Inicio	Punto medio	Final
1	8.50	213.7	240.3	252.4
2	4.90	252.4	273.0	275.0
3	17.85	275.0	344.1	400.3
4	52.05	400.3	442.7	472.0
5	12.70	472.0	480.7	494.1
<b>Residuo final</b>	4.00	-		

Como se puede ver, existen varias etapas de caída de peso, asociadas a la complejidad de la formulación y componentes presentes (tabla 3.1). Así, por ejemplo, las etapas de pérdida de peso observadas a mayores temperaturas se encuentran asociadas a la descomposición de la matriz polimérica de LDPE y fracción polimérica reticulada por acción del peróxido de dicumilo (DCP). Desde un punto de vista del análisis de la cantidad real de ADC presente en la formulación, hay que fijarse sobre todo en la primera caída de peso, relacionada con la descomposición térmica del agente espumante para dar lugar a N<sub>2</sub>, CO y otros gases. Curiosamente, y aunque sería de esperar un inicio de descomposición térmica de la ADC a temperaturas inferiores

debido a la presencia de óxido de zinc en la formulación, se observa que la temperatura inicial de descomposición es prácticamente idéntica a la expectable para la ADC (214 °C de temperatura inicial asociada al paso 1 frente a una temperatura de aproximadamente 230 °C para la ADC pura – véase sección 3.1.1). En base a la caída de peso asociada a esta primera etapa (8.50%) y pérdida de peso observada previamente para la ADC pura (58.93% en peso, véase tabla 3.3), se llegó a un valor real de ADC presente en el precursor sólido de 14.4% en peso, esto es, 17 phr, ligeramente inferior al valor indicado por el fabricante y presentado en la tabla 3.1.

En lo que toca a las espumas de PP y empezando por la caracterización básica del precursor sólido empleado para producir las espumas microcelulares por disolución de CO<sub>2</sub> a elevada presión en autoclave, se presentan a continuación los principales resultados obtenidos por TGA:

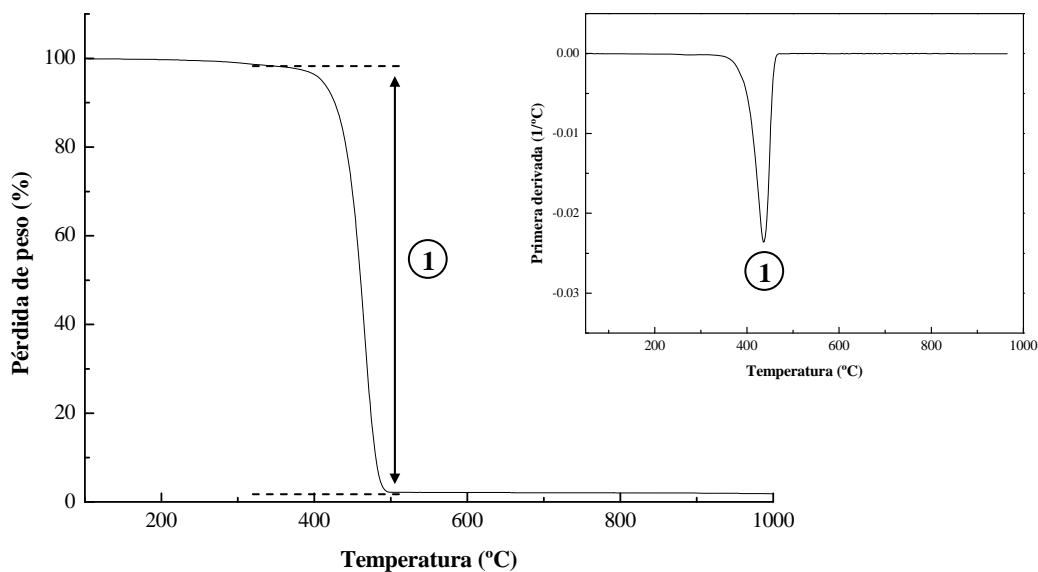


Figura 3.17. Curva de pérdida de peso y respectiva derivada de temperatura (dTGA) obtenidas por análisis termogravimétrico en aire a 20 °C/min para el material de referencia de las espumas microcelulares.

Tabla 3.15. Datos del análisis termogravimétrico del material de referencia de las espumas microcelulares (20 °C/min, aire).

Paso	Pérdida de peso (%)	Temperatura (°C)			
		Inicio	Punto de inflexión	Punto medio	Final
1	98.14	85.9	465.4	460.1	997.4
Residuo final	1.86	-			

Como sería expectable, no se observa ninguna caída de pérdida de peso previa a la descomposición del polímero (paso 1) debida a la descomposición exotérmica de la azodicarbonamida, al no llevar el material incorporado en su formulación ningún tipo de agente espumante químico. El residuo final ligeramente inferior a un 2% en peso corresponde al talco incorporado a la formulación con el objetivo de actuar como nucleante heterogéneo de generación de celdas durante el proceso de espumación.

El análisis preliminar de los precursores sólidos de las espumas de polipropileno con montmorillonita (PP-MMT) ha sido realizado considerando los dos porcentajes de azodicarbonamida añadidos a la matriz polimérica, 1.5 y 3.5 phr, y la presencia o no de montmorillonita (5.0 phr). A continuación se presentan las diversas curvas de pérdida de peso y dTGA correspondientes a cada uno de los precursores sólidos:

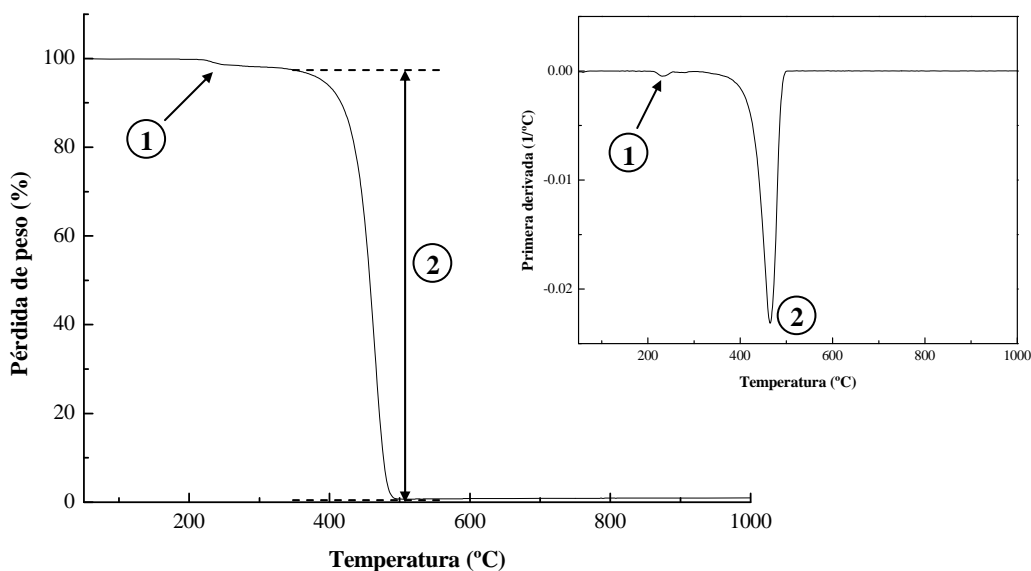


Figura 3.18. Curva de pérdida de peso y respectiva derivada de temperatura (dTGA) obtenidas por análisis termogravimétrico en aire a 20 °C/min para una muestra del material con 1.5 phr de ADC sin MMT.

Tabla 3.16. Datos del análisis termogravimétrico de una muestra del material con 1.5 phr de ADC sin MMT (20 °C/min, aire).

Paso	Pérdida de peso (%)	Temperatura (°C)			
		Inicio	Punto de inflexión	Punto medio	Final
1	1.48	164.4	230.8	233.0	261.0
2	97.71	261.0	465.2	457.6	626.0
Residuo final	0.81	-			

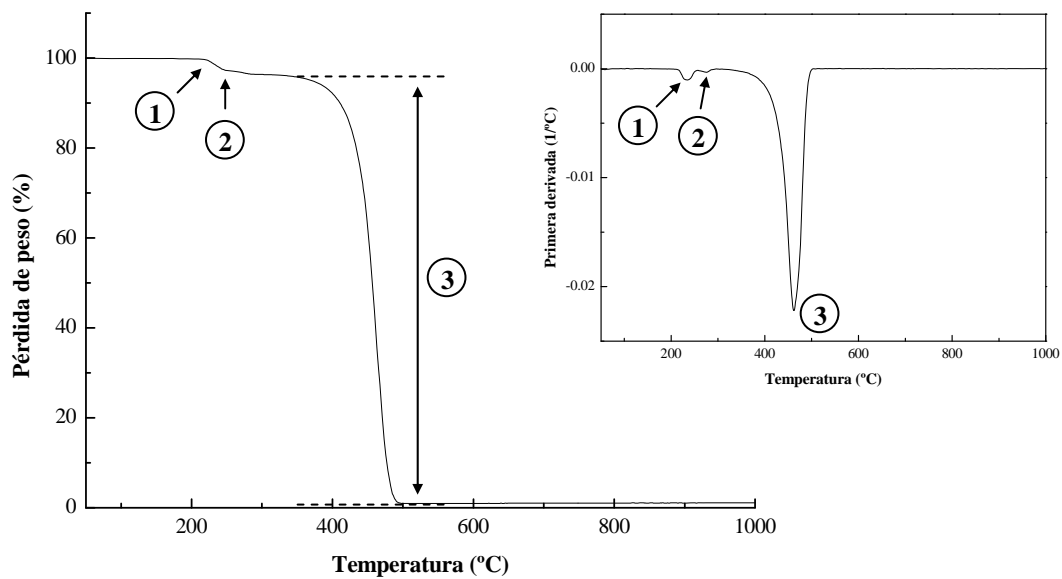


Figura 3.19. Curva de pérdida de peso y respectiva derivada de temperatura (dTGA) obtenidas por análisis termogravimétrico en aire a 20 °C/min para una muestra del material con 3.5 phr de ADC sin MMT.

Tabla 3.17. Datos del análisis termogravimétrico de una muestra del material con 3.5 phr de ADC sin MMT (20 °C/min, aire).

Paso	Pérdida de peso (%)	Temperatura (°C)			
		Inicio	Punto de inflexión	Punto medio	Final
1	2.75	185.7	236.9	233.8	258.0
2	0.72	259.0	273.5	273.5	300.0
3	95.53	302.9	460.0	457.3	609.8
Residuo final	0.99	-			

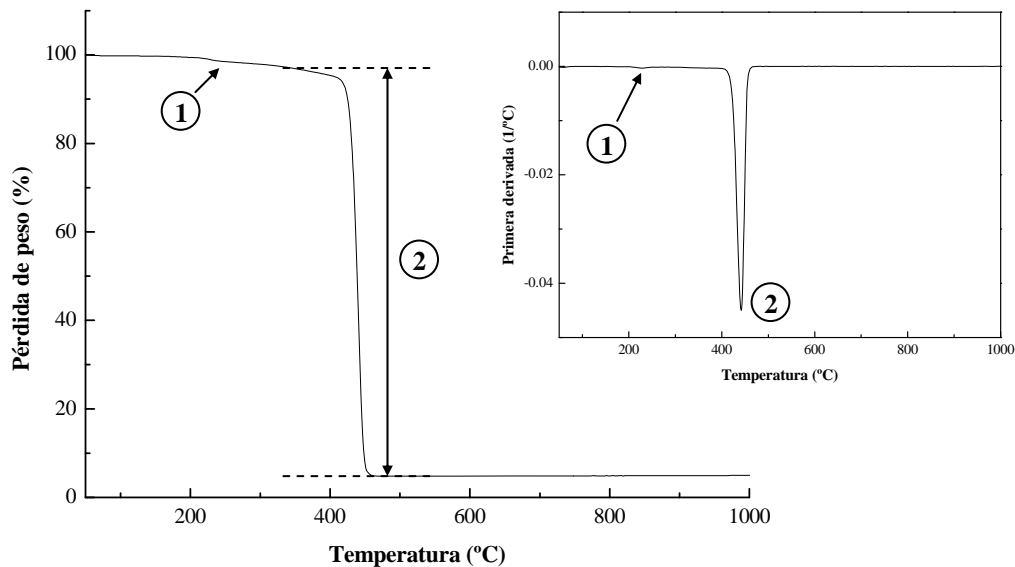


Figura 3.20. Curva de pérdida de peso y respectiva derivada de temperatura (dTGA) obtenidas por análisis termogravimétrico en aire a 20 °C/min para una muestra del material con 1.5 phr de ADC con MMT.

Tabla 3.18. Datos del análisis termogravimétrico de una muestra del material con 1.5 phr de ADC con MMT (20 °C/min, aire).

Paso	Pérdida de peso (%)	Temperatura (°C)			
		Inicio	Punto de inflexión	Punto medio	Final
1	1.90	88.4	228.5	232.3	301.9
2	93.20	302.8	442.0	438.5	608.3
Residuo final	4.90	-			

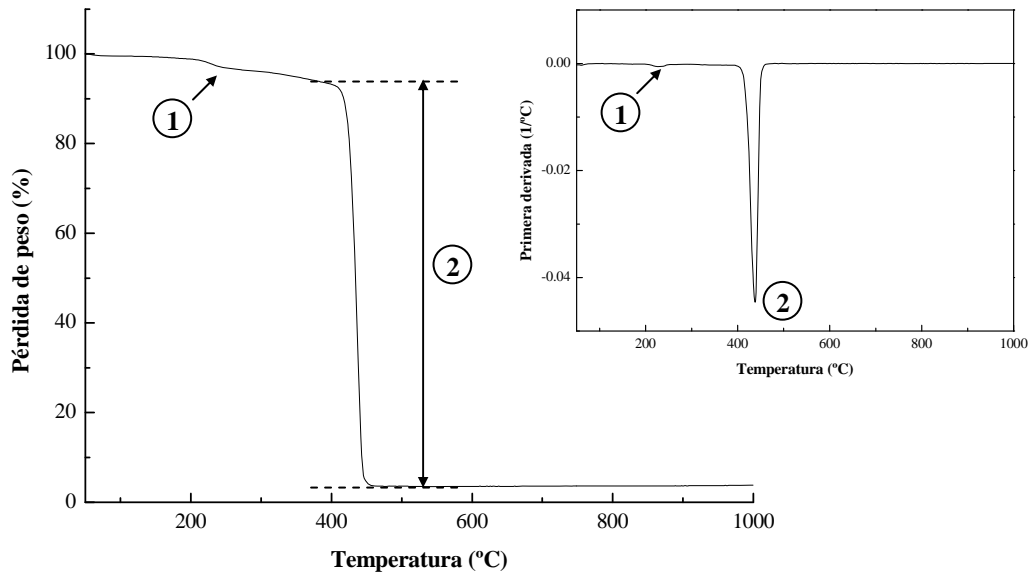


Figura 3.21. Curva de pérdida de peso y respectiva derivada de temperatura (dTGA) obtenidas por análisis termogravimétrico en aire a 20 °C/min para una muestra del material con 3.5 phr de ADC con MMT.

Tabla 3.19. Datos del análisis termogravimétrico de una muestra del material con 3.5 phr de ADC con MMT (20 °C/min, aire).

Paso	Pérdida de peso (%)	Temperatura (°C)			
		Inicio	Punto de inflexión	Punto medio	Final
1	3.20	87.0	227.0	223.8	264.3
2	93.00	265.3	438.2	434.1	691.9
Residuo final	3.80	-			

Analizando las diversas curvas y respectivas tablas de resultados con las pérdidas de peso asociadas al paso 1, correspondiente a la descomposición térmica de la ADC para dar lugar a los gases de espumación, y paso 2 (descomposición de la matriz polimérica), se puede constatar que para los materiales sin MMT, y considerando el residuo final asociado al talco ( $\approx 1\%$  en peso para ambos casos), la cantidad de ADC coincide exactamente con el valor inicialmente introducido en base a la fracción de polímero, esto es, 1.5 y 3.5 phr, respectivamente. En el caso del material con 3.5 phr de ADC sin MMT (fig. 3.19), se observa un desdoblamiento de la etapa de pérdida de peso

asociada a la descomposición de la ADC, con una pérdida inicial del 2.75% en peso a la temperatura expectable para la descomposición térmica (233-234 °C) y una caída de los restantes 0.72% a una temperatura considerablemente superior ( $\approx 274$  °C). El mismo material con MMT no sólo no presenta este desdoblamiento, como además la temperatura asociada a la descomposición de la ADC es 10 °C inferior ( $\approx 224$  °C). Posteriormente se verá más en detalle cómo las láminas exfoliadas de montmorillonita actúan como nucleantes heterogéneos del proceso de espumación, disminuyendo considerablemente tanto la temperatura de inicio de espumación como la velocidad de expansión, resultando en espumas con estructuras celulares globalmente más isotrópicas y uniformes para grados de expansión similares.

En los materiales con MMT, recalculando la cantidad de ADC en base a la pérdida de peso del paso 1 considerando que en este paso también se observa la descomposición del catión orgánico de la montmorillonita, que corresponde como se vio antes a un 19% en peso de la MMT modificada, y que en el residuo final tenemos la fracción inorgánica de la MMT y un 1% en peso de talco, se obtiene un valor de 1.2 phr para el material designado PP-1.5MMT y 3.0 phr para el PP-3.5MMT, valores ligeramente inferiores a los esperados. En ambos casos la cantidad de MMT modificada, calculada en función de la fracción de polímero, es de 5.0 phr.

Tal como con los precursores sólidos de PP sin y con MMT, a continuación se procede a una caracterización básica por termogravimetría de los dos precursores sólidos de PP con hidróxido de magnesio, inicialmente pensados para un 50 y un 70% en peso de  $\text{Mg(OH)}_2$ :

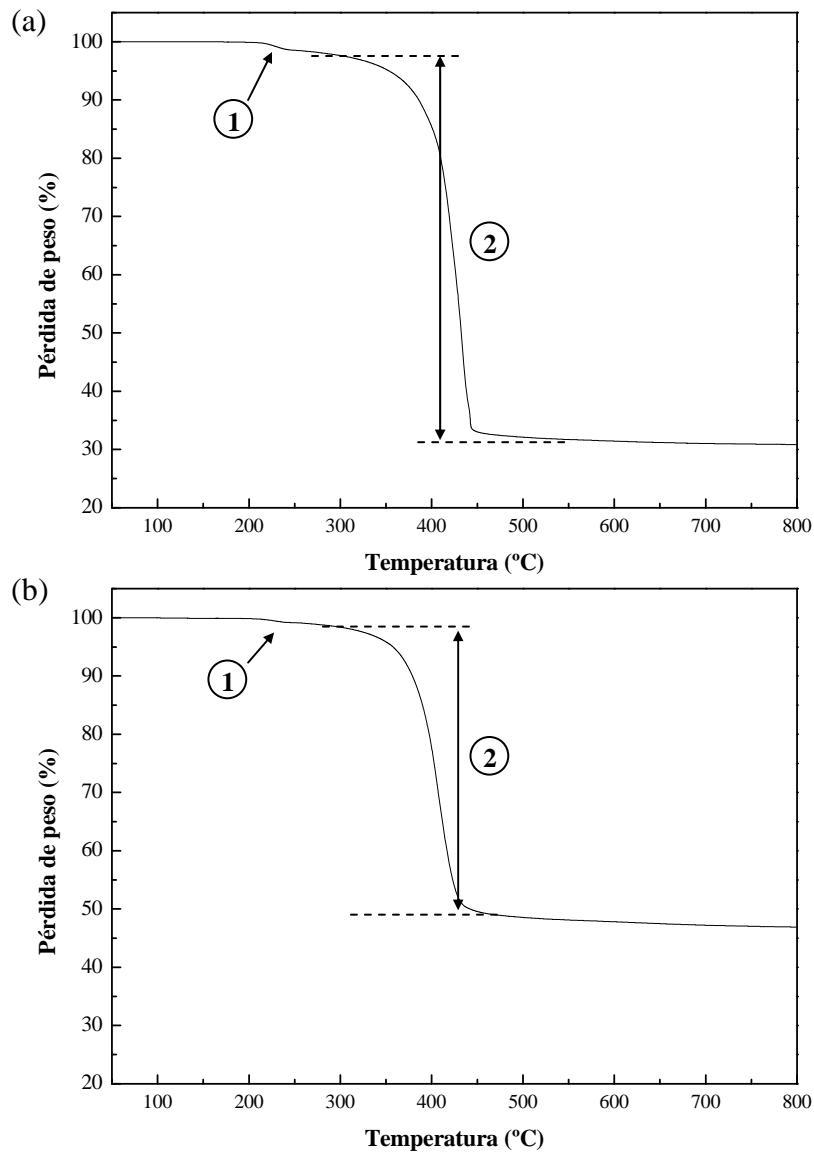


Figura 3.22. Curvas de pérdida de peso obtenidas por análisis termogravimétrico en aire a 20 °C/min para los precursores sólidos de PP cargado con (a) 50 y (b) 70% en peso de hidróxido de magnesio.

Tabla 3.20. Datos del análisis termogravimétrico de los precursores sólidos de PP cargado con 50 y 70% en peso de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (20 °C/min, aire).

Código material	Paso	Pérdida de peso (%)	Temperatura (°C)			
			Inicio	Punto de inflexión	Punto medio	Final
PP-50Mg	1	1.58	30.0	228.8	228.8	260.5
	2	67.56	260.5	409.2	409.2	799.6
	Residuo final	30.86	-			
PP-70Mg	1	1.14	29.92	229.4	229.4	274.8
	2	51.95	274.8	399.9	399.9	799.8
	Residuo final	46.91	-			



La pérdida de peso indicada como paso 1 corresponde a la descomposición térmica de la azodicarbonamida. Las diferencias de pérdida de peso entre los dos compuestos son debidas a que la cantidad de ADC fue añadida en función de la fracción de polímero, considerablemente inferior en el caso del segundo compuesto, al ser esta la fracción de material espumable. Calculando la cantidad de ADC como partes por cien de polímero (phr) se obtiene un valor aproximado de 3.5 phr de agente espumante para ambos compuestos.

El paso 2 representa la caída de peso correspondiente a la fracción polimérica y a la descomposición endotérmica del hidróxido de magnesio para dar lugar a MgO y H<sub>2</sub>O (véase fig. 3.5b). Por forma a determinar con exactitud el porcentaje de *Magnifin H-5 KV* presente en cada uno de los compuestos hay que fijarse en el residuo correspondiente a la 2ª caída: 30.9% para el compuesto designado PP-50Mg y 46.9% para el PP-70Mg. A partir de estos valores y considerando la estequiometría de la reacción de descomposición del Mg(OH)<sub>2</sub> para dar lugar a MgO (1:1) y los respectivos pesos moleculares de estos compuestos ([Mg(OH)<sub>2</sub>] = 58.3 g/mol y [MgO] = 40.3 g/mol), se determina el porcentaje en peso de Mg(OH)<sub>2</sub> a través de la siguiente expresión:

$$\%Mg(OH)_2 = \%MgO \times \frac{[Mg(OH)_2]}{[MgO]} \quad (3.2)$$

Si además se tiene en cuenta que el *Magnifin H-5 KV* presenta un porcentaje efectivo de Mg(OH)<sub>2</sub> del 97% en peso (3% en peso de silicona – véase sección 3.1.3), se llega a un valor de 46.0 y 70.0% en peso, respectivamente para el compuesto PP-50Mg y PP-70Mg, valores muy cercanos a los pensados cuando se procedió a la preparación de los dos compuestos por extrusión. Por otra parte, la fracción volumétrica de hidróxido ( $V_p$ ) puede ser determinada a partir de su porcentaje másico determinado por TGA ( $w_p$ ) considerando la densidad del hidróxido ( $\rho_p = 2.38 \text{ g/cm}^3$ ) y la densidad experimental del composite ( $\rho_c$ ), respectivamente 1.233 y 1.439 g/cm<sup>3</sup> para el PP-50Mg y PP-70Mg:

$$V_p = \frac{\rho_c}{\rho_p} w_p \quad (3.3)$$

A partir de la expresión anterior y de los porcentajes máxicos determinados por TGA se llegó a un porcentaje en volumen de hidróxido del 23.8 y 42.3% para el PP-50Mg y el PP-70Mg, respectivamente.

Como etapa previa al estudio de las espumas de PP reforzadas con nanofibras de carbono (sección 4.5), se presentan los resultados del análisis termogravimétrico de los diversos precursores sólidos, sobre todo de cara a determinar el porcentaje exacto de nanofibras añadido a cada uno de los nanocompuestos.

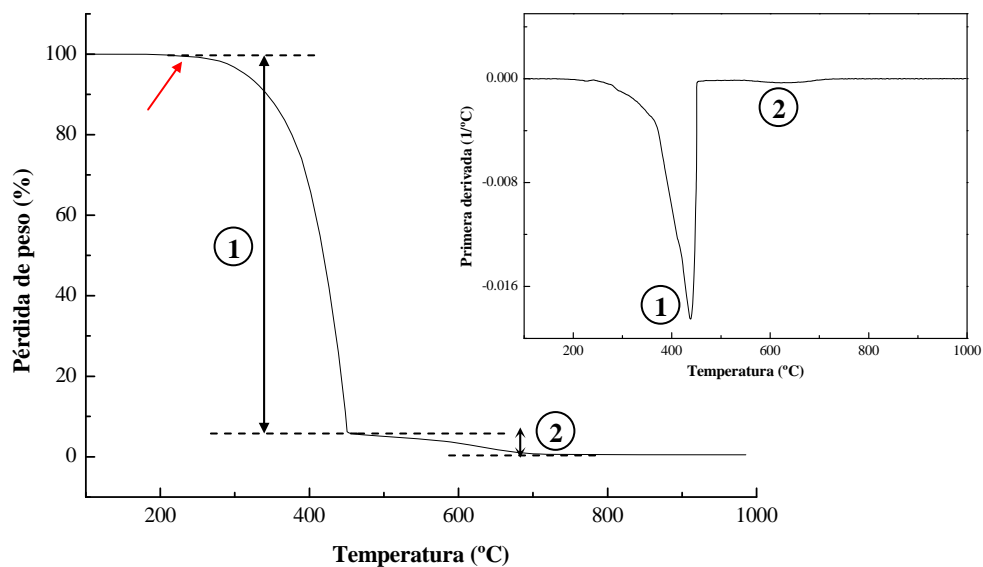


Figura 3.23. Curva de pérdida de peso y derivada de temperatura (dTGA) obtenidas por análisis termogravimétrico en aire a 20 °C/min para la muestra PP-5 CNF.

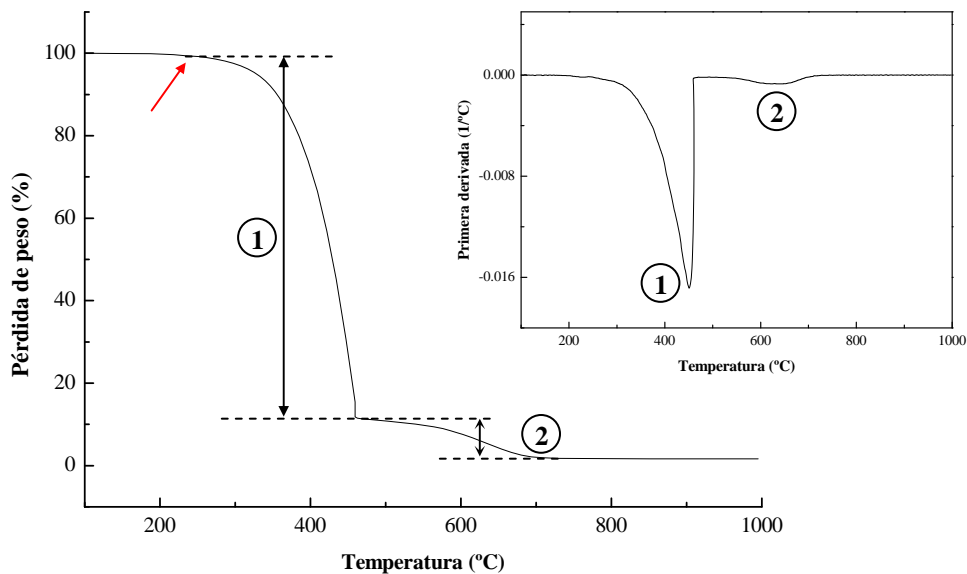


Figura 3.24. Curva de pérdida de peso y derivada de temperatura (dTGA) obtenidas por análisis termogravimétrico en aire a 20 °C/min para la muestra PP-10 CNF.

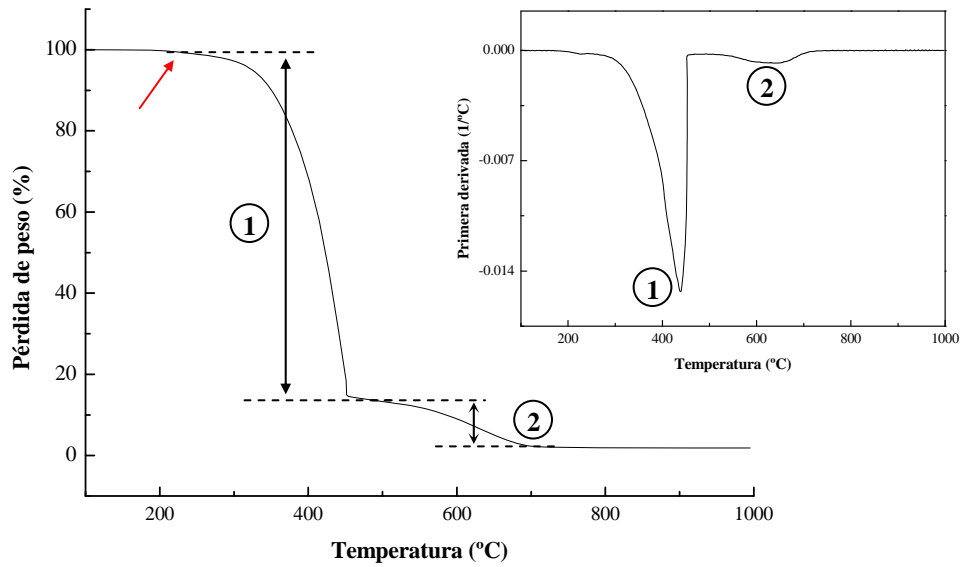


Figura 3.25. Curva de pérdida de peso y derivada de temperatura (dTGA) obtenidas por análisis termogravimétrico en aire a 20 °C/min para la muestra PP-12.5 CNF.

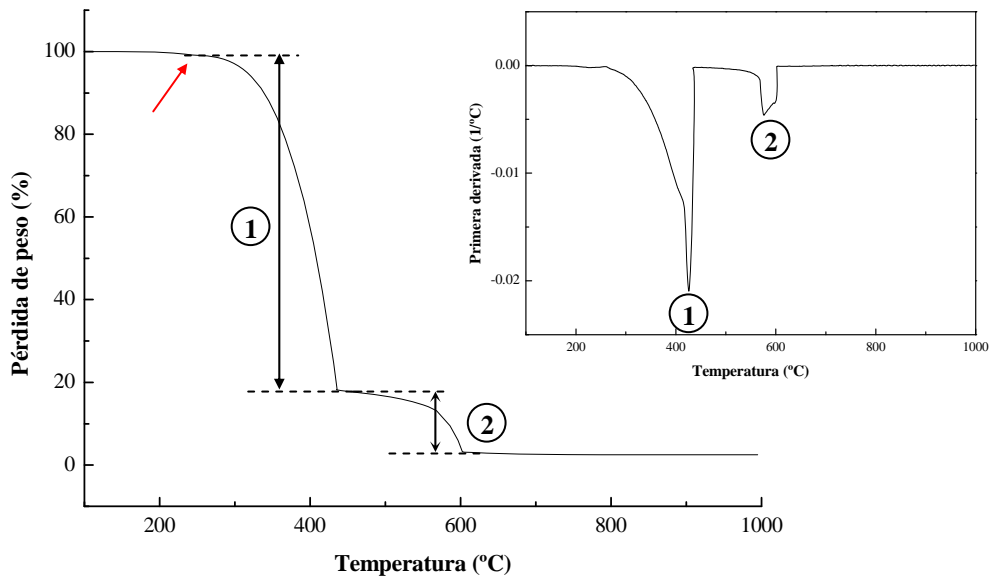


Figura 3.26. Curva de pérdida de peso y derivada de temperatura (dTGA) obtenidas por análisis termogravimétrico en aire a 20 °C/min para la muestra PP-15 CNF.

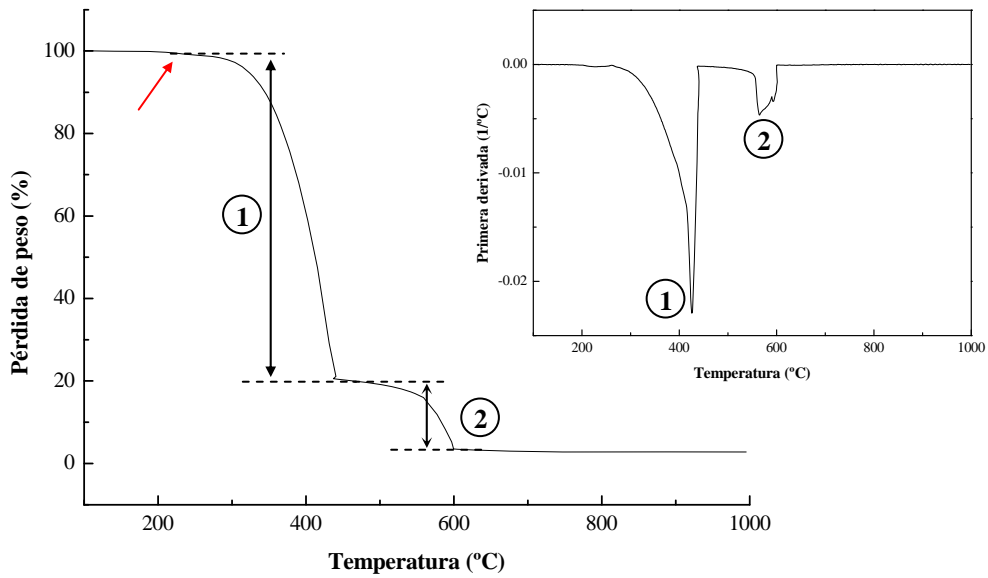


Figura 3.27. Curva de pérdida de peso y derivada de temperatura (dTGA) obtenidas por análisis termogravimétrico en aire a 20 °C/min para la muestra PP-17.5 CNF.

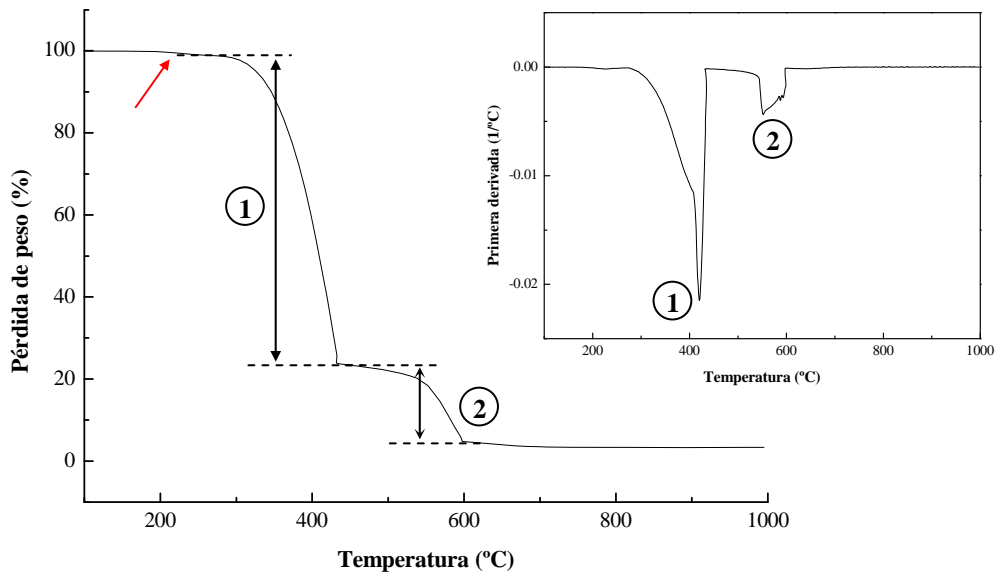


Figura 3.28. Curva de pérdida de peso y derivada de temperatura (dTGA) obtenidas por análisis termogravimétrico en aire a 20 °C/min para la muestra PP-20 CNF.

Tabla 3.21. Datos del análisis termogravimétrico de los precursores sólidos de PP reforzado con nanofibras de carbono (20 °C/min, aire).

Código material	Paso	Pérdida de peso (%)	Temperatura (°C)	
			Inicio	Final
PP-5 CNF	1	93.0	270.0	460.4
	2	5.2	460.4	985.6
	Residuo final	0.5	-	
PP-10 CNF	1	87.1	273.2	462.5
	2	9.9	462.5	995.1
	Residuo final	1.6	-	
PP-12.5 CNF	1	84.3	263.8	461.2
	2	12.5	461.2	995.0
	Residuo final	1.8	-	
PP-15 CNF	1	80.7	274.5	441.2
	2	15.5	441.2	995.1
	Residuo final	2.5	-	
PP-17.5 CNF	1	78.2	273.8	441.7
	2	17.7	441.7	995.1
	Residuo final	2.7	-	
PP-20 CNF	1	75.3	272.9	440.9
	2	20.2	440.9	995.1
	Residuo final	3.3	-	

La pérdida de peso designada como paso 1 (de 270 a 450 °C) corresponde a la descomposición térmica de la matriz de polipropileno.

El paso 2, inicializado a aproximadamente 450 °C y finalizado a unos 700 °C, ha sido asignado a la grafitización de las nanofibras de carbono, resultando en un residuo final de carbono amorfo, por lo que la caída corresponde al porcentaje en peso de nanofibras de carbono presente en cada uno de los nanocompuestos: 5.2% para el PP-5 CNF, 9.9% para el PP-10 CNF, 12.5% para el PP-12.5 CNF, 15.5% para el PP-15 CNF, 17.7% para el PP-17.5 CNF y 20.2% para el PP-20 CNF. Como se puede ver, los valores del porcentaje en peso de nanofibras de carbono presentes en cada uno de los materiales determinados por TGA concuerdan con los valores inicialmente previstos.

Conviene decir que aunque no se haya indicado en la tabla resumen de resultados, existe una etapa previa al paso 1 a aproximadamente 230 °C correspondiente a la descomposición térmica de la azodicarbonamida. Esta etapa de descomposición del agente espumante se indica en cada una de las curvas de pérdida de peso de los precursores sólidos con una flecha roja. Las ligeras diferencias en caída de peso observadas en esta etapa previa, por ejemplo de una caída del 1.4% en peso para los precursores con menores porcentajes de CNF a una caída del 1.2% para el precursor con

20% de CNF, se deben a que la cantidad de ADC incorporada a cada uno de los nanocompuestos (1.5 phr) fue calculada considerando el porcentaje de matriz polimérica presente en cada uno de ellos.

### 3.3.2. Difracción de rayos-X (WAXS).

El difractograma obtenido por difracción de rayos-X presentado en la fig. 3.29 muestra los principales picos cristalinos del PP, (110), (040), (130), (111) y (041), y del talco, (002), (0-21) y (006). En base a la posición de estos picos y respectiva intensidad y área fue posible analizar las características cristalinas del precursor sólido de PP. Los principales resultados son resumidos en la tabla 3.22, en particular la intensidad y el FWHM de los dos principales planos cristalinos del cristal  $\alpha$ -monoclínico del PP, el (110) y el (040), cuyo cociente de intensidades,  $I(040)/I(110)$ , está relacionado con la orientación del cristal [18], y el porcentaje de cristalinidad de la fracción polimérica ( $X_c$ ).

El FWHM (*Full Width at Half Maximum*), esto es, la anchura del pico a media altura, es un parámetro asociado a la perfección cristalina del material, siendo que cuanto más reducido es su valor más perfecto es el cristal o el proceso de cristalización. Por su parte, el porcentaje de cristalinidad de la matriz polimérica,  $X_c$ , fue determinado empleando la siguiente expresión:

$$X_c(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100, \quad (3.4)$$

donde  $A_c$  corresponde a la fracción cristalina del polímero, determinada como la suma de las áreas bajo los respectivos picos cristalinos observados en el difractograma, esto es,  $A_c = A(110) + A(040) + A(130) + A(111) + A(041)$ , y  $A_a$  es el área bajo el llamado halo amorfo, que considera el halo generado por la fracción amorfa de material. Las diversas áreas fueron determinadas por integración individual de los diversos picos usando el programa *Origin Lab*, excepto en el caso de los picos (111) y (041), en que, debido a su solapamiento parcial, la integración se hizo de forma simultánea.

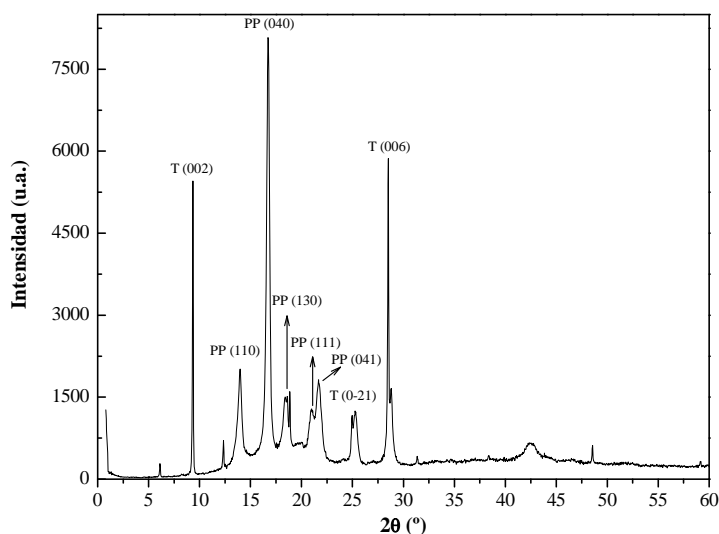


Figura 3.29. Difractograma de rayos-X del precursor sólido de polipropileno sin refuerzos (PP).

Tabla 3.22. Parámetros característicos de los picos (110) y (040) del PP y valores de cristalinidad ( $X_c$ ) del material de referencia de las espumas microcelulares.

PP (110)		PP (040)		$I(040) / I(110)$	$X_c$ (%)
Intensidad, $I$ (u.a.)	FWHM (°)	Intensidad, $I$ (u.a.)	FWHM (°)		
2015	0.528	8080	0.363	4.01	48.4

Se observa que el pico asociado al plano cristalino (110) del PP, situado a un ángulo de  $2\theta = 13.97^\circ$ , presenta en el precursor sólido una intensidad 4 veces inferior a la del plano (040), situado a un ángulo de  $2\theta = 16.71^\circ$  ( $I(040) / I(110) = 4$ ). Como se verá más adelante en las secciones de resultados experimentales dedicadas a los diversos tipos de espumas, el cociente de intensidades de los picos (040) y (110),  $I(040)/I(110)$ , disminuye considerablemente con el proceso de espumación, que actúa reorientando el cristal  $\alpha$ -monoclínico del PP, inicialmente con su parámetro  $b$  de la red cristalina preferentemente orientado de forma paralela a la superficie de la muestra, como sería expectable tras un proceso de moldeo por compresión (por ello el elevado valor del cociente de intensidades  $I(040)/I(110)$  observado en la tabla anterior). Se verá igualmente cómo la presencia de partículas de dimensión nanométrica, tanto laminares

(MMT) como fibrilares (CNF), elimina por completo esta orientación preferencial del cristal  $\alpha$ -monoclínico del PP.

En lo que toca a la cristalinidad del PP, y como menores valores de la anchura a media altura (FWHM) están relacionados con una superior perfección cristalina del material, se verá igualmente cómo su valor sube al espumar el precursor sólido sin partículas, las tensiones generadas durante el proceso de espumación promoviendo una menor perfección cristalina de la matriz polimérica. Por contrario, se verá cómo en el caso de los nanocompuestos la presencia de las nanopartículas promueve una superior perfección cristalina en las espumas comparativamente con los respectivos sólidos de referencia.

Como se puede ver por los resultados presentados en la tabla 3.23, y como se había indicado anteriormente, la presencia de las nanopartículas de MMT promueve una disminución considerable del cociente de intensidades  $I(040) / I(110)$ , de un valor de 4 para el sólido sin partículas (tabla 3.22) a un valor de 1.4, indicando que las partículas restringen la orientación preferencial del cristal  $\alpha$ -monoclínico del PP paralela a la superficie de la muestra inducida durante el proceso de preparación de los precursores por moldeo por compresión.

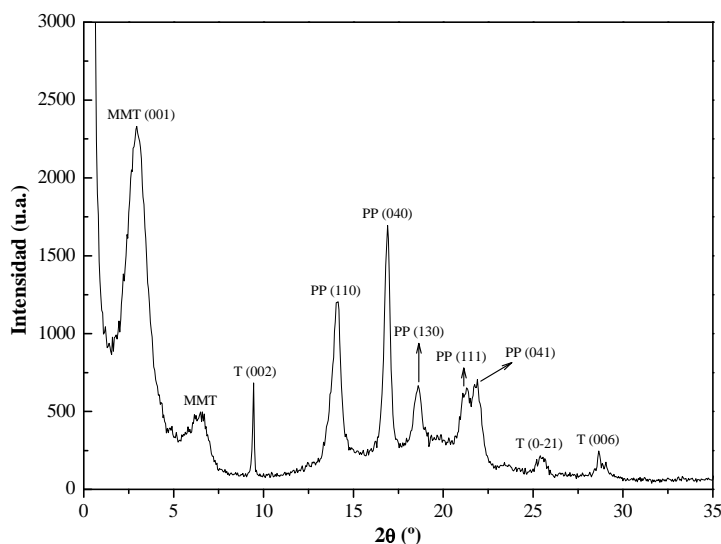


Figura 3.30. Difractograma de rayos-X del precursor sólido de polipropileno reforzado con montmorillonita (PP-MMT).



Tabla 3.23. Parámetros característicos de los picos (110) y (040) del PP y (001) de la MMT y valores de cristalinidad ( $X_c$ ) del precursor sólido de PP reforzado con MMT.

PP (110)		PP (040)		MMT (001)		$I(040) / I(110)$	$X_c$ (%)
Intensidad, $I$ (u.a.)	FWHM ( $^\circ$ )	Intensidad, $I$ (u.a.)	FWHM ( $^\circ$ )	Intensidad, $I$ (u.a.)	$d_{001}$ (nm)		
1205	0.650	1694	0.450	2331	2.99	1.41	42.9

Además del análisis de las características cristalinas de la matriz polimérica, la difracción de rayos-X permite igualmente estudiar la eficacia del proceso de mezclado en fundido y de espumación en la intercalación/exfoliación de partículas de dimensión nanométrica como la MMT. Para ello, se analiza la posición (ángulo de difracción) e intensidad del pico asociado al plano basal (001), directamente relacionado con la distancia interlaminar o interplanar (véase fig. 3.31), aquí designada  $d_{001}$ , que a efectos prácticos representa la distancia entre dos láminas contiguas de MMT.

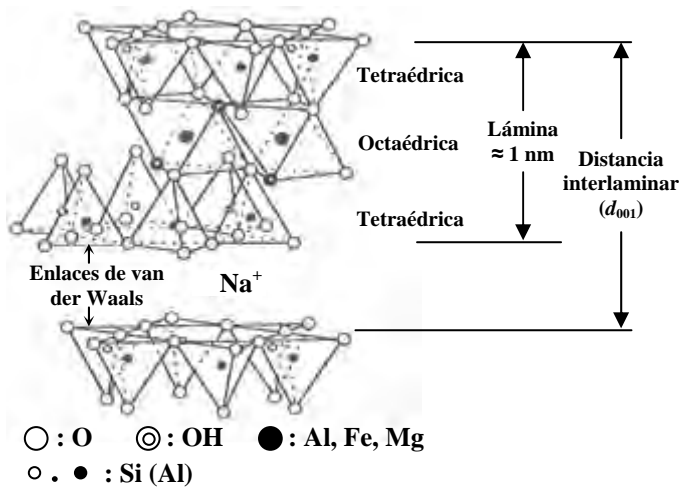


Figura 3.31. Esquema de una arcilla cationica del tipo MMT  $[M_{+y}(Al_{2-y}Mg_y)(Si_4)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O]$ .

En particular, la ley de Bragg, presentada a continuación, permite la determinación de la distancia interlaminar  $d_{001}$  al relacionarla con el ángulo de incidencia  $\theta$ :

$$n\lambda = 2d_{001} \sin\theta, \quad (3.5)$$

siendo  $n$  un número entero y  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación empleada (0.154 nm).

Por tanto, para un ángulo de incidencia de  $2\theta = 2.95^\circ$  se obtiene un valor de  $d_{001}$  de 2.99 nm para la montmorillonita presente en el precursor sólido. En la sección 4.3 dedicada a la caracterización de las espumas de PP con MMT se verá cómo el proceso de espumación promueve la exfoliación parcial de las láminas de MMT, incrementando la distancia interplanar  $d_{001}$  (disminución de la intensidad y desplazamiento del pico asociado al plano cristalino (001) de la MMT a menores valores de ángulo de incidencia o desaparición del mismo).

Además del análisis termogravimétrico, sobre todo para la determinación del porcentaje de hidróxido de magnesio añadido a cada uno de los materiales de referencia, se consideró oportuno analizar posibles influencias de la presencia de porcentajes tan elevados de un refuerzo mineral como el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en las características cristalinas de los compuestos. Más tarde, y tomando como referencia estos difractogramas, se analizará la influencia tanto del proceso de espumación en las características cristalinas finales del polímero y de las partículas así como de estas en el propio comportamiento de espumación del material y estructura celular resultante. A continuación se presentan los difractogramas de rayos-X para los precursores sólidos de PP con hidróxido de magnesio:

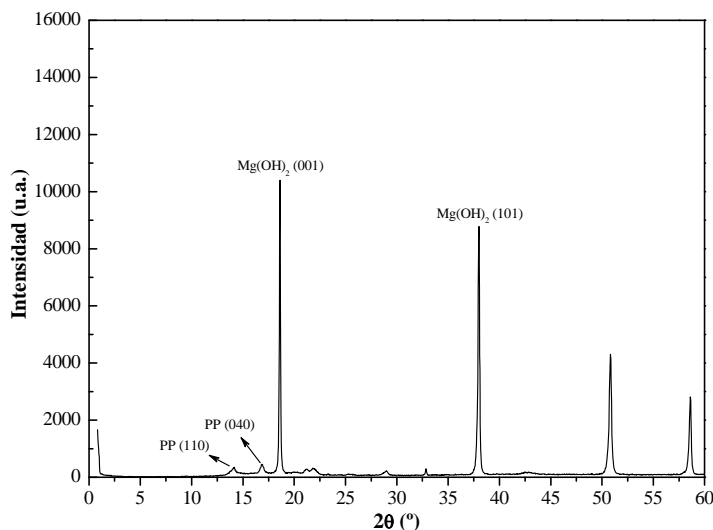


Figura 3.32. Difractograma de rayos-X del precursor sólido de polipropileno cargado con 50% en peso de hidróxido de magnesio (PP-50Mg).

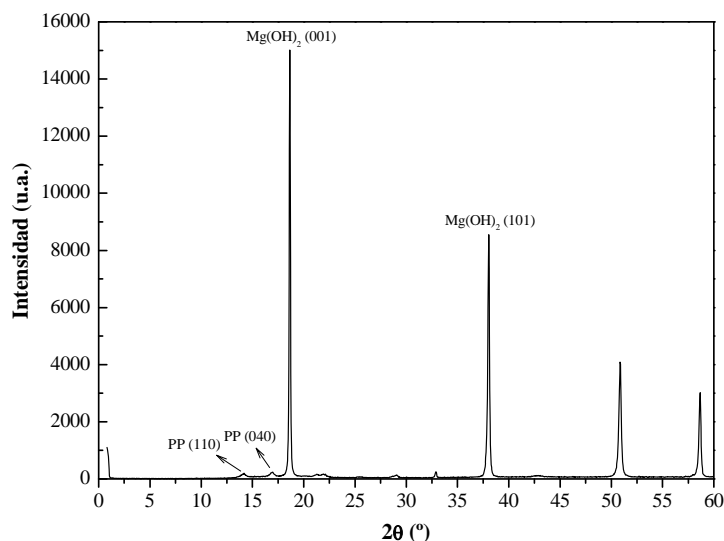


Figura 3.33. Difractograma de rayos-X del precursor sólido de polipropileno cargado con 70% en peso de hidróxido de magnesio (PP-70Mg).

Debido al elevado porcentaje de hidróxido de magnesio presente en ambos materiales y, por tanto, muy superiores intensidades asociadas a los picos cristalinos de este componente frente a los picos característicos del PP, se presentan por separado en dos tablas los principales resultados obtenidos por difracción de rayos-X asociados al  $Mg(OH)_2$  (tabla 3.24) y al PP (tabla 3.25):

Tabla 3.24. Parámetros característicos de los picos (001) y (101) del  $Mg(OH)_2$  para los precursores sólidos de PP cargado con hidróxido de magnesio.

Código material	$Mg(OH)_2$ (001)		$Mg(OH)_2$ (101)		$I$ (001) / $I$ (101)
	Intensidad, $I$ (u.a.)	FWHM (°)	Intensidad, $I$ (u.a.)	FWHM (°)	
PP-50Mg	10403	0.123	8783	0.175	1.18
PP-70Mg	15010	0.111	8548	0.206	1.76

Tabla 3.25. Parámetros característicos de los picos (110) y (040) del PP para los precursores sólidos de PP cargado con hidróxido de magnesio.

Código material	PP (110)		PP (040)		$I$ (040) / $I$ (110)
	Intensidad, $I$ (u.a.)	FWHM (°)	Intensidad, $I$ (u.a.)	FWHM (°)	
PP-50Mg	354	0.710	454	0.548	1.28
PP-70Mg	200	0.689	237	0.764	1.18

Aunque no se aprecie en su totalidad al observar los resultados presentados en las tablas 3.24 y 3.25 para los dos precursores sólidos de PP con hidróxido de magnesio, en que el cociente de intensidades tanto entre los dos picos característicos del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $I(001)/I(101)$ , relacionado con la orientación de las partículas (un superior valor del cociente es indicativo de superiores orientaciones de las partículas en la dirección perpendicular a la de incidencia de los rayos-X), como del PP,  $I(040)/I(110)$ , es prácticamente unitario, se verá en la sección 4.4 cómo la sinergia existente entre el proceso de espumación y los elevados porcentajes de hidróxido de magnesio promueven una orientación preferencial tanto de las partículas, sobre todo inducida por el proceso de espumación, como de los cristales de PP. Es bien sabido que la estructura laminar del hidróxido de magnesio hace con que presente una elevada tendencia a orientarse e inducir orientaciones cristalinas preferenciales en la matriz polimérica [19-20], demostrando el interés en estudiar estos materiales de cara a producir espumas con propiedades mejoradas.

Para el estudio de la orientación tanto de las partículas de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  como de los cristales de PP se considerarán dos direcciones de incidencia del haz de rayos-X: paralela (P) y perpendicular (N) a la superficie de la espuma y dos parámetros, tratados más en detalle en la sección 4.4: el PAD (*Particle Anisotropy Degree*), que nos da una medida del grado de orientación de las partículas de hidróxido, y el CAD (*Crystal Anisotropy Degree*), que tiene en cuenta la orientación del cristal  $\alpha$ -monoclínico del PP.

$$\text{PAD (\%)} = \frac{\left( \frac{I(001)}{I(101)} \right)_N - \left( \frac{I(001)}{I(101)} \right)_P}{\left( \frac{I(001)}{I(101)} \right)_N} \times 100 \quad (3.6)$$

$$\text{CAD (\%)} = \frac{\left( \frac{I(040)}{I(110)} \right)_N - \left( \frac{I(040)}{I(110)} \right)_P}{\left( \frac{I(040)}{I(110)} \right)_N} \times 100 \quad (3.7)$$

Tal como para los demás materiales de referencia, se presenta el difractograma de rayos-X característico de un precursor sólido de las espumas de PP con nanofibras de carbono, en particular el precursor sólido con un 5% en peso de CNF:

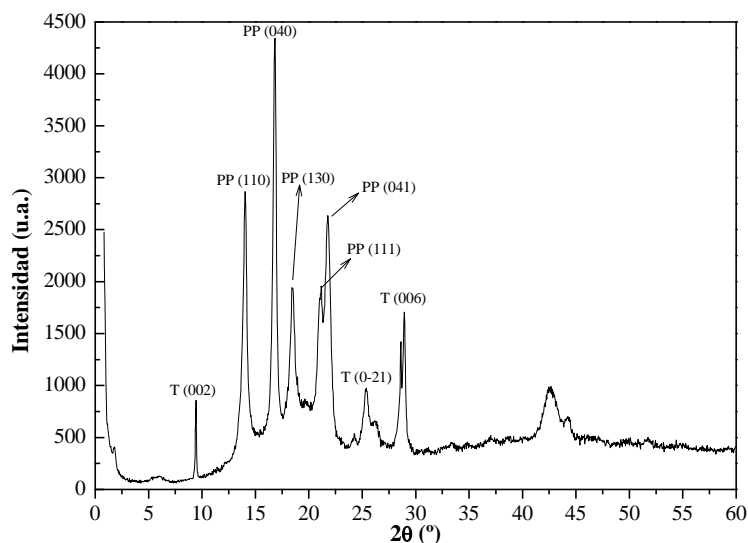


Figura 3.34. Difractograma de rayos-X del precursor sólido de polipropileno reforzado con nanofibras de carbono (PP-CNF).

Tabla 3.26. Parámetros característicos de los picos (110) y (040) del PP y valores de cristalinidad ( $X_c$ ) del precursor sólido de PP reforzado con CNF.

PP (110)		PP (040)		$I (040)/I (110)$
Intensidad, $I$ (u.a.)	FWHM (°)	Intensidad, $I$ (u.a.)	FWHM (°)	
2865	0.495	4342	0.693	1.51

Se observan resultados similares a los obtenidos para los precursores sólidos de PP con MMT, esto es, superiores valores del FWHM, sobre todo referente al plano cristalino más intenso del PP, el (040), indicando una menor perfección cristalina respecto al material sin refuerzos (más tarde se demostrará una vez más que la espumación promueve, al contrario de lo que sucede para el material sin partículas, una disminución del FWHM, esto es, una superior perfección cristalina). Además, el cociente  $I (040) / I (110)$  disminuye respecto al del sólido sin partículas, indicando que tal como con la MMT, las nanofibras de carbono limitan una orientación preferencial del cristal  $\alpha$ -monoclínico del PP paralela a la superficie de la muestra.

### 3.3.3. Determinación de la densidad y de la fracción de vacíos.

La densidad experimental de los diversos precursores sólidos, más tarde empleada en el cálculo de la densidad relativa y por ende grado de expansión de las diversas espumas, fue determinada dividiendo directamente la masa de los discos moldeados entre el volumen geométrico de los mismos, obteniéndose un valor de 0.916 y 0.930 g/cm<sup>3</sup> respectivamente para los materiales sin MMT y con 1.5 y 3.5 phr de ADC, y 0.921 y 0.934 g/cm<sup>3</sup> para los sólidos con MMT y 1.5 y 3.5 phr de ADC.

Además, si se tiene en cuenta la densidad de la matriz polimérica ( $\rho_m = 0.905$  g/cm<sup>3</sup>) es posible determinar la fracción volumétrica de vacíos presentes en el precursor sólido ( $V_h$ ). Esta fracción permite tener una idea del volumen de vacíos generados durante la etapa de moldeo por compresión, siendo que valores muy elevados podrían afectar la estructura celular del material una vez espumado.

$$V_h = 1 - \frac{\rho_c}{\rho_p} w_p - (1 - w_p) \frac{\rho_c}{\rho_m} \quad (3.8)$$

Así, considerando las densidades de 1.233 y 1.439 g/cm<sup>3</sup> obtenidas respectivamente para los compuestos con 50 y 70% en peso de hidróxido de magnesio, se obtuvieron fracciones volumétricas de vacíos del 2.6 y 10.0%, valores reducidos y considerados poco significativos como para afectar a la estructura celular final de la espuma.

De la misma manera, en la siguiente tabla se presenta la densidad experimental de cada uno de los precursores sólidos de los nanocompuestos de PP con nanofibras de carbono y respectiva fracción de vacíos ( $V_h$ ), calculada considerando la expresión 3.8 y una densidad para las nanofibras de 1.97 g/cm<sup>3</sup> (véase tabla 3.9):

Tabla 3.27. Datos de densidad de los precursores sólidos de PP reforzado con nanofibras de carbono y respectiva fracción de vacíos.

Código material	Porcentaje másico de CNF, $w_p$ (%) <sup>*</sup>	Densidad del composite, $\rho_c$ (g/cm <sup>3</sup> )	Fracción de vacíos, $V_h$ (%)
PP-5 CNF	5.2	0.911	2.2
PP-10 CNF	9.9	0.908	5.0
PP-12.5 CNF	12.5	0.933	3.8
PP-15 CNF	15.5	0.947	4.1
PP-17.5 CNF	17.7	0.951	5.0
PP-20 CNF	20.2	0.965	5.0

<sup>\*</sup> Determinado por TGA

Como se puede ver, la fracción de vacíos es siempre  $\leq 5.0\%$  en volumen y, por tanto, se ha considerado despreciable su posible influencia en la estructura celular final de las espumas.

### 3.4. Espumación.

En la siguiente tabla se presentan los principales parámetros de espumación de las diversas espumas preparadas por espumación química por compresión, esto es, la temperatura y tiempo de espumación, y la presión aplicada:

Tabla 3.28. Principales parámetros de espumación de las diversas espumas en base PP preparadas por compresión.

<b>Código material</b>	<b>Refuerzo</b>	<b>Temperatura de espumación (°C)</b>	<b>Presión (bar)</b>	<b>Tiempo (min)</b>
PP	-	180	40	5 - 45
PP-MMT	Montmorillonita	180	40	5 - 45
PP-Mg(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de magnesio	200	40	15 - 25
PP-CNF	Nanofibras de carbono	195	40	15

El estudio de los parámetros del proceso de espumación y estructura celular resultante son tratados más en detalle en el capítulo de resultados en las publicaciones indexadas referentes a las condiciones de espumación y caracterización básica celular de cada uno de los materiales de referencia.

En el caso de las espumas preparadas por disolución de gas, se procede a la espumación de los precursores sólidos en un autoclave, que no es más que una cámara de alta presión. En la fig. 3.35 se presentan fotos del sistema de espumación por disolución de gas y autoclave.

A diferencia del proceso de espumación por compresión, en el proceso de disolución el gas que expandirá el polímero es introducido físicamente y no se genera por procesos químicos de descomposición térmica como sucedía en el caso de la azodicarbonamida. El material, inicialmente sobresaturado a presiones elevadas con un gas (en nuestro caso CO<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>), es expandido por la rápida despresurización de este y posterior calentamiento de la muestra sobresaturada, permitiendo la expansión del gas

presente y generación de una estructura celular estable. Este es un proceso de espumación en estado sólido, ya que las espumas son producidas a temperaturas ligeramente superiores a las de transición vítrea del polímero pero siempre inferiores a las de fusión.

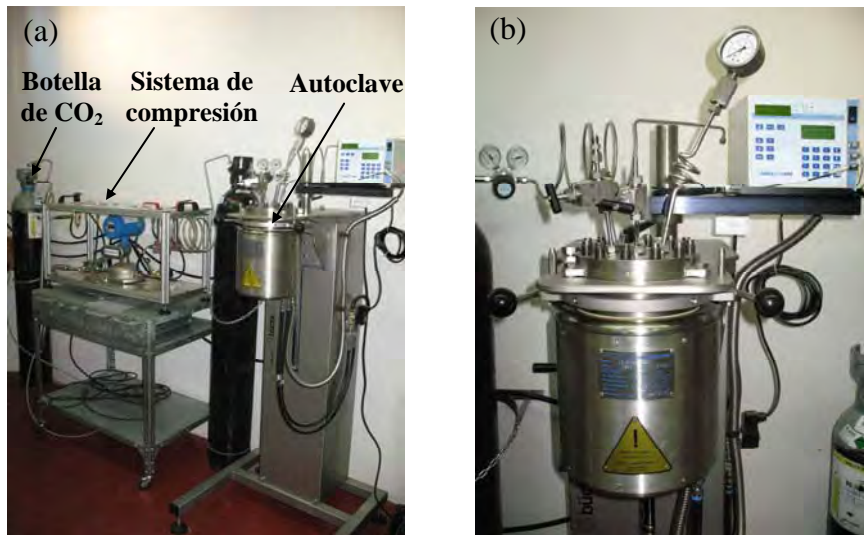


Figura 3.35. (a) Principales elementos del sistema de espumación por disolución de gas y (b) detalle del autoclave.

Tal como con las espumas preparadas por compresión, y considerando que en el capítulo dedicado al estudio de las espumas preparadas por disolución de CO<sub>2</sub> se analizará más en detalle el proceso de espumación y estructura celular resultante, en la siguiente tabla se presentan de forma resumida los principales parámetros de espumación, diferenciándose entre las espumas designadas convencionales y las microcelulares (tamaños de celda micrométricos).  $P_0$  y  $T_0$  son respectivamente la presión y temperatura iniciales de presurización,  $t$  el tiempo de permanencia a la temperatura de presurización,  $P_{\text{desp.}}$  y  $T_{\text{desp.}}$  respectivamente la presión y temperatura de descompresión,  $P_f$  la presión residual y  $\Delta P$  la caída de presión ( $\Delta P = P_{\text{desp.}} - P_f$ ).



Tabla 3.29. Principales parámetros de espumación de las espumas de PP preparadas por disolución de CO<sub>2</sub>.

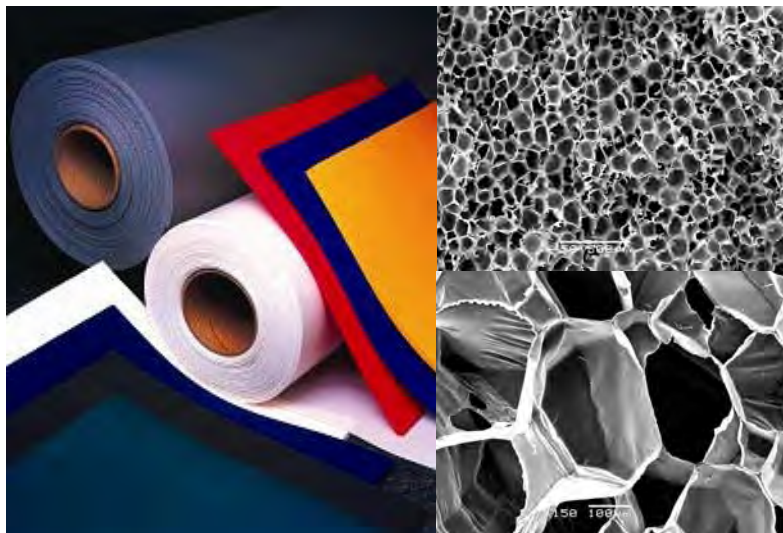
Tipo de espuma	$P_0$ (bar)	$T_0$ (°C)	$t$ (min)	$P_{\text{desp.}}$ (bar)	$T_{\text{desp.}}$ (°C)	$P_f$ (bar)	$\Delta P$ (bar)
Convencional	160	155	30	160	155	0-30	130-160
Microcelular	160	155	30	140	135	30-100	40-110

### 3.5. Referencias.

- [1] S.T. Lee. Foam Extrusion: Principles and Practice. Technomic, Lancaster, PA, 2001.
- [2] H.E. Naguib, C.B. Park, P.C. Lee, J. Cell. Plast. 2003, 39, 499.
- [3] J. Tatibouët, R. Gendron, J. Cell. Plast. 2005, 41, 57.
- [4] A.S. Bhatti, D. Dollimore, Thermochim. Acta 1984, 76, 63.
- [5] A.S. Bhatti, D. Dollimore, R.J. Goddard, G. O'Donnell, Thermochim. Acta 1984, 76, 273.
- [6] N.L. Thomas, J.P. Quirk, R.P. Eastrop, Cell. Polym. 1993, Int. Conf. Paper 8, 1.
- [7] H.A.S. Jaafar, G.L.A. Sims, Cell. Polym. 1993, 12, 303.
- [8] D. Klempner, V. Sendjarevic. Polymeric Foams and Foam Technology, Hanser Publishers, Munich, 2<sup>nd</sup> Edition, 2004.
- [9] H. Hurnik. Chemical Blowing Agents. In: Plastics Additives Handbook, 5<sup>th</sup> ed, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, 2001.
- [10] J.A. Reyes-Labarta, M.M. Olaya, A. Marcilla, J. Appl. Polym. Sci. 2006, 102, 2015.
- [11] B. Wunderlich, Thermal Analysis of Polymeric Materials, Springer-Verlag, Berlin, 2005.
- [12] A. Pérez-Santano, R. Trujillano, C. Belver, A. Gil, M.A. Vicente, J. Colloid Interf. Sci. 2005, 284, 239.
- [13] J. Troitzsch. In: International Plastics Flammability Handbook, Hanser Publishers, Munich, 1990, p. 22.
- [14] C. Morhain, Microestructura y Propiedades Mecánicas de Compuestos de Polipropileno con Hidróxido de Magnesio y de Aluminio Moldeados por Inyección, tesis doctoral, 2001.
- [15] P.R. Hornsby, J. Wang, R. Rother, G. Jackson, G. Wilkinson, K. Cossick, Polym. Degrad. Stab. 1996, 51, 235.

- [16] M.S.P. Shaffer, J.K.W. Sandler. Carbon Nanotube/Nanofibre Polymer Composites. In: S.G. Advani, Ed. Processing and Properties of Nanocomposites, World Scientific Publishing Company, 2006.
- [17] W. Bauhofer, J.Z. Kovacs, Comp. Sci. Tech. 2009, 69, 1486.
- [18] J.I. Velasco, C. Morhain, A.B. Martínez, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, Polymer 2002, 43, 6805.
- [19] B. Chernev, M. Olbrich, P. Zipper, Comp. Inter. 2005, 12, 221.
- [20] J.I. Velasco, C. Morhain, A.B. Martínez, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, Macrom. Mater. Eng. 2001, 286, 719.

## **4.1. Espumas entrecruzadas de polietileno de baja densidad reforzado con nanopartículas de hectorita.**





#### 4.1.1. Justificación y objetivos.

En esta primera sección de resultados se considera la preparación y posterior caracterización de nanocompuestos celulares entrecruzados de LDPE reforzado con nanopartículas de hectorita, un tipo de arcilla catiónica similar a la montmorillonita, empleada posteriormente en la preparación de nanocompuestos celulares de PP (sección 4.3).

La publicación incluida en esta sección ha surgido del interés en extender todo el trabajo y experiencia desarrollados por el grupo de investigación en el campo de los materiales compuestos de matriz termoplástica, y en particular en la preparación y posterior caracterización de nanocompuestos poliméricos, al desarrollo de nuevos materiales ligeros multifuncionales por espumación de los mismos. A este interés hay que añadir la experiencia preliminar en la caracterización de estos materiales por la colaboración con el grupo de espumas poliméricas del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Valladolid (Grupo de Materiales Celulares, *CellMat*), sobre todo en lo que toca a la caracterización mecánica de espumas en base PE.

Como objetivos principales asociados a esta sección de resultados, al haber sido enfocada como una etapa preliminar de puesta en contacto con el proceso de espumación química por compresión y el efecto de incorporar refuerzos de dimensión nanométrica, cabe destacar el estudio de la influencia que estos refuerzos nanométricos tienen en el proceso de espumación, microestructura y estructura celular de las espumas. Por ello, se analizaron inicialmente las características del proceso de espumación y se caracterizó la estructura celular de las espumas, y posteriormente se estudió la microestructura de la matriz polimérica y morfología de los nanocompuestos espumados.

#### 4.1.2. Resumen del trabajo y conclusiones.

El primer trabajo incluido en la presente memoria, titulado *Foaming behaviour and cellular structure of LDPE/hectorite nanocomposites*, publicado en la revista **Polymer**, Vol. 48, 2098-2108 el año 2007, se centra en el estudio del proceso de espumación química por compresión y posterior caracterización básica (densidad y parámetros de la estructura celular) y comparativa entre espumas entrecruzadas de LDPE sin y con

hectorita en lo que toca a la ventana de espumación y características celulares finales de las mismas. En particular, se emplearon dos porcentajes de hectorita, un 3 y un 7% en peso, incorporada a la matriz polimérica en base a LDPE junto con un agente espumante químico, la azodicarbonamida, y un agente de entrecruzamiento (peróxido de dicumilo) y demás aditivos por mezclado en fundido en una extrusora de doble husillo. Posteriormente a esta etapa de composición, se procedió a su espumación química por compresión en dos etapas, analizándose la influencia de las nanopartículas en los parámetros de espumación y en las características microestructurales y celulares finales de las espumas.

Entre las principales conclusiones derivadas de esta publicación destacan las siguientes:

La incorporación de la hectorita resultó en la formación de estructuras celulares más isotrópicas que las respectivas espumas sin nanopartículas a igual grado de expansión, siendo que no se encontraron diferencias significativas en términos de la estructura celular al incrementar el porcentaje de hectorita de un 3 a un 7% en peso.

Aunque la hectorita promovió la formación de estructuras celulares más isotrópicas por efecto nucleante de las celdas, las espumas de estos nanocompuestos presentaron un colapso más rápido que las respectivas espumas sin hectorita, resultado directo de un menor grado de entrecruzamiento de la matriz polimérica.

Los resultados combinados de difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) permitieron observar la intercalación parcial de las láminas de hectorita al final de la etapa de composición, únicamente alcanzándose una exfoliación parcial de las mismas durante la etapa de pre-espumación de los materiales (primera etapa del proceso de espumación química por compresión – para más detalles véase sección 2.4.1). Por lo tanto, las elevadas tensiones locales en el material originadas durante su expansión resultaron importantes de cara a conseguir nanocompuestos parcialmente exfoliados, incrementando la posible funcionalidad de las nanopartículas de hectorita.

4.1.3. *Foaming behaviour and cellular structure of LDPE/hectorite nanocomposites.*Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

Polymer 48 (2007) 2098–2108

[www.elsevier.com/locate/polymer](http://www.elsevier.com/locate/polymer)

## Foaming behaviour and cellular structure of LDPE/hectorite nanocomposites

J.I. Velasco <sup>a,\*</sup>, M. Antunes <sup>a</sup>, O. Ayyad <sup>a</sup>, J.M. López-Cuesta <sup>b</sup>, P. Gaudon <sup>b</sup>,  
C. Saiz-Arroyo <sup>c</sup>, M.A. Rodríguez-Pérez <sup>c</sup>, J.A. de Saja <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Centre Català del Plàstic, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Universitat Politècnica de Catalunya, C/Colom 114, E-08222 Terrassa (Barcelona), Spain

<sup>b</sup> Centre de Recherche Matériaux de Grande Diffusion, Ecole des Mines d'Alès 6, Avenue de Clavières, 30319 ALÈS, Cedex, France

<sup>c</sup> Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, Prado de la Magdalena s/n, E-47011 Valladolid, Spain

Received 14 July 2006; received in revised form 10 November 2006; accepted 7 February 2007

Available online 9 February 2007

### Abstract

This paper presents the compared analysis of the foaming behaviour and cellular structure of LDPE/hectorite nanocomposites and respective neat LDPE foams. To assess the influence of hectorite on the foaming behaviour and final foam morphology, nanocomposites containing 3 and 7 wt.% of a modified hectorite were first melt-compounded in a twin-screw extruder. Variables such as temperature, pressure and time were optimized to prepare foams in a second stage by a two-step compression-molding process. Crystallinity and crystal structure of the polymer matrix were determined using X-ray scattering (WAXS) and differential scanning calorimetry (DSC). Clay intercalation/exfoliation was analyzed by WAXS and transmission electron microscopy (TEM), with the results indicating that partial exfoliation of the particles was only reached with foaming but not during melt mixing. A quantitative characterization of the cellular structure and morphology of the foamed nanocomposites was done using both scanning (SEM) and transmission electron microscopies. The nanocomposite foams exhibited differences in the crosslinking degree, showing lower gel content values (from 35% of the neat LDPE to as low as 28% for the 7 wt.% hectorite foam), expansion behaviour, cell aspect ratio, with the foamed nanocomposites showing more isometric type of cells, and cell wall texture with regard to the neat LDPE foams. All these differences, analyzed and compared for the three composites, directly affect both the thermal and mechanical responses of the foams and due to that fact are of extreme importance.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** LDPE; Foams; Nanocomposites

### 1. Introduction

Polymer/layered silicate nanocomposites have recently attracted great interest, often showing remarkable improvements when compared to the respective virgin polymer or micro-composite. Improvements include higher moduli, tensile strength and heat resistance [1–6], decreased gas permeability [7–9] and flammability [10–13]. On the other hand, the preparation

and structure of these materials are also considered to be of extreme importance [14–22], mainly the way to produce exfoliated-clay type polymeric nanocomposites and how their structure relate to the mechanical properties, due to the large surface area of the exfoliated particles and their contact with the polymer matrix [23]. This intimate contact also allows the study of the dynamics of polymer molecules in confined environments [24–26].

Several techniques can be applied to produce polymer–clay nanocomposites [23]. Amongst them, the most used ones are the *in situ* polymerization [23], in which a given monomer is mixed with a clay and then polymerized *in*

\* Corresponding author. Tel.: +34 937837022; fax: +34 937841827.  
E-mail address: [jose.ignacio.velasco@upc.edu](mailto:jose.ignacio.velasco@upc.edu) (J.I. Velasco).

*situ*, allowing the growth of the polymeric chains between the clay platelets, helping to separate them; and the melt-processing method [23], in which the polymer is directly mixed with a chemically modified clay. The melt-mixing method requires a minimum of shear strength during processing, in order not only to mix both components but also to partially exfoliate the clay platelets. Two idealized nanocomposite structures can be obtained after melt mixing: intercalated and exfoliated. Intercalation is observed when a limited portion of polymer molecules is inserted in the interlayer region of the clay. Extensive polymer insertion greatly expands the interlayer distance between the clay platelets, ultimately producing their delamination or exfoliation. As mentioned previously, clay exfoliation results are crucial in order to produce a nanocomposite, that is, a nanometric-scaled clay within a polymer matrix. To study how these differences in clay delamination alter the morphology of the foams is of extreme importance.

Hectorite, alongside montmorillonite, is one of the most commonly used smectite-type layered silicates for the preparation of polymer nanocomposites, because of its high ion exchange capacity and surface area. The difficulty of dispersing a hydrophilic type of material such as hectorite in a highly viscous and hydrophobic polyolefin matrix such as polyethylene can be overcome by replacing the hectorite interlayer cations with long chained alkyl ammonium or phosphonium cations [27–29].

Limited work has been done regarding the study of the foaming of a polymer/layered silicate nanocomposite, defining polymer foam as a two phase material in which air bubbles are entrapped in a continuous macromolecular phase [30]. Nanocomposite foams may be obtained by several methods [31], mainly depending on the type of polymer matrix and foaming agent used. In particular, polyolefin (PO) foams are commercially produced by three different methods [31], dependent on the production process and final shape of the product: (1) extruded polyolefin foams, where a foam is directly obtained at the exit of an extrusion die; (2) cross-linked polyolefin foams, in which a partially crosslinked PO matrix stretches during foaming, minimizing gas escaping; and (3) molded PO foams, where previously extrusion-compounded PO materials (with all the foaming additives, mainly the crosslinking and foaming agents), are foamed in a machine that allows to carefully regulate temperature and pressure (hot-plate press, modified oven, etc.) in order to gradually crosslink and foam the material. This third type of PO foams is usually obtained using chemical blowing agents that decompose inside the press at a given temperature, and single (to produce foams with densities higher than  $100 \text{ kg/m}^3$ ) and two-step foaming processes ( $<100 \text{ kg/m}^3$ ) are commonly used [32].

Closed-cell polyolefin foams, in which all cells are closed by thin polymer walls, often require, as stated previously, a certain crosslinking degree to allow stability during cell growth and limit the escaping of gas. Both physical irradiation (electrons or gamma irradiation) and chemical crosslinking, by means of peroxide-type free radical reactions, are used

commercially [31]. Final foam properties depend on the crosslinking and blowing agents' concentrations, processing conditions, cellular structure and morphology and properties of the base polymer, among others [31,33–36].

Nanocomposite foams may show improved cell morphology, with smaller and more isotropic cells, resulting in enhanced thermo-mechanical properties with respect to the neat polymer foams. Particularly, clay nanoparticles may act as nucleation agents for bubble generation in foams using  $\text{CO}_2$  as a physical foaming agent, via batch process [37–39] or by direct extrusion [40–42]. On both cases it was concluded that small amounts of clay nanoparticles greatly reduced the cell size of the foams and increased the cell density. Microcellular foams (showing pores with less than  $10 \mu\text{m}$  in size) could be produced by adjusting the interaction between the polymers, the clay surface and  $\text{CO}_2$ , as well as the foaming conditions, leading to cost savings and better processing control. Cell nucleation, in which it is known that the size, shape and distribution of the particles affect the efficiency of the nucleation process [43], could be improved considerably if an exfoliated-type of structure is achieved for the clay particles, with finer particles reducing the nucleation energy for the growth of the gaseous phase. This way, cell growth is affected, resulting in more isometric and globally smaller cell sized foams. Alongside the fact that the particles act as a reinforcing agent, this could expand the range of properties of this type of materials (for instance to structural applications) and create mechanically improved foams.

Previous work about crosslinked polyethylene foamed with azodicarbonamide (ADC) as foaming agent was carried out by varying the crosslinking and blowing agent concentrations [44–47]. The expansion ratio decreased with increasing the crosslinking content [48] and cell size reduction was noticed with increasing both the molecular weight and the blowing agent concentration [49]. The reaction kinetics of foamed LDPE/crosslinking agent/ADC systems has been studied [50] and some theories have been developed to predict the foam density of a given formulation [47]. Regarding the effects of nanoparticles in the foaming behaviour of polyolefin-based foams, work has been done mainly concentrating on the influence of the particles in the foam structure using  $\text{CO}_2$  direct foaming extrusion. It was found that small amounts of clay particles suppress the cell coalescence nature of some polymers, like linear polypropylene, related to its low viscosity and weak melt strength [51–53].

In this paper, crosslinked LDPE/hectorite nanocomposite closed-cell foams were prepared by a two-step compression-molding process and studied, focusing on their foaming behaviour, and characterized in terms of final foam densities and expansion behaviour, cell structure and crystalline characteristics. The influence of foaming on the dispersion of the hectorite particles within the LDPE matrix, as well as how this delamination affects the final foam characteristics, ultimately relating to the global behaviour of the produced materials, is presented and compared to the neat LDPE foams.



## 2. Experimental

### 2.1. Materials and compounding

First of all, a low density polyethylene (LDPE), Stamylen LD 2404A (100.00 parts per hundred of resin, phr), manufactured by Sabic Europetrochemicals®, was compounded using a two-roll mill at a constant temperature of 120 °C and constant speed of 60 rpm for not more than 5 min with dicumyl peroxide (DCP, 1.70 phr) used as crosslinking agent; stearic acid (0.11 phr) as a lubricant; azodicarbonamide (ADC, 18.50 phr) as chemical blowing agent; and zinc oxide (0.075 phr) as ADC activator. The LDPE used was a low density polyethylene with a density of 0.925 g/cm<sup>3</sup> and melt flow index (MFI) of 4.2 g/10 min at 190 °C and 2.16 kg. An organic derivative of hectorite (Bentone 108, from Elementis Specialties Inc.), chemically modified with dimethyl dehydrogenated tallow ammonium chloride (2M2HT), with a density of 1.7 g/cm<sup>3</sup>, basal spacing ( $d_{001}$ ) of 2.5 nm and an average specific area of 700 m<sup>2</sup>/g, was used.

Secondly, a masterbatch was prepared mixing the powdery hectorite and a compatibilizing polymer in a weight proportion of 1:2 at 160 °C and 160 rpm in a twin-screw extruder (Collin Kneuter 25X36D). High density polyethylene grafted with maleic anhydride (Fusabond E MB100D, DuPont), with a density of 0.960 g/cm<sup>3</sup> and MFI of 2 g/10 min at 190 °C and 2.16 kg was used as compatibilizer. These kinds of grafted-modified copolymers are normally used to assist in the formation of polyolefin/clay nanocomposites, enhancing the surface interactions between the non-polar polymer matrix and the organically modified clay [54].

Finally, two composites were prepared using the hectorite masterbatch and part of the previously compounded LDPE, so-called for now on PE0: a 3 wt.% (PE3) and a 7 wt.% (PE7) hectorite composite. The extrudates were water-cooled and pelletized.

### 2.2. Foaming process

Discs with a nominal diameter of 74 mm and thickness of 3.5 mm were compression-molded in a hot-plate press (IQAP-LAP PL-15). The processed composite pellets were initially placed into a steel mold in order to slightly overfill it and subjected to heating at 110–115 °C for 3 min until melting, followed by a final step at the same temperature and applying a constant pressure of 25 bar for 3 min. The resulting discs were cooled under pressure (25 bar) in the cooling station of the press using recirculating water.

A two-step compression-molding foaming process was used. This process consists of a first step where low temperatures and constant pressures are used in order to gradually crosslink and at the same time start the nucleation of the gas bubbles, favoured at lower temperatures, as well as bubble growth. An expansion ratio of 3 is normally set for the foam expansion at the end of this stage, and the final foam is called a pre-foam. In a second step, higher temperatures are used in order to complete the expansion of the already pre-foamed sample [32].

In this study, the previously prepared solid discs were initially placed in the circular mold and heated at temperatures ranging from 123 °C to 140 °C applying a constant pressure of 40 bar for 90 min. At the end the pressure was released, allowing the foam to partially grow. A typical expansion ratio of 3 was set as the pre-foaming goal. The second step (foaming) consisted of the free expansion (without applying pressure) of the pre-foamed samples at a higher temperature, typically between 140 °C and 180 °C, for not more than 30 min. An expansion ratio of 10 regarding the pre-foam was set.

### 2.3. Testing procedure

Density of the pre-forms, pre-foams (hereafter referred to as PE0-P, PE3-P and PE7-P, respectively, the pre-foamed compounded polyethylene free of hectorite, the pre-foamed 3 wt.% and the pre-foamed 7 wt.% hectorite nanocomposites) and foams (PE0-F, PE3-F and PE7-F) was measured according to standard procedures [55]. Expansion was carried out at 180 °C under inert atmosphere on initially flat surface pre-foamed samples using a Perkin–Elmer plate setup-like DMA7 in TMA (thermal-mechanical analyzer) mode, in order to measure the horizontal ( $x,y$ -direction) and vertical ( $z$ -direction) expansions. Cylindrical specimens were prepared for each pre-foamed material with a diameter of 8 mm and an average thickness of 6 mm, with the tests being carried out in the thickness direction. The machine recorded the expansion in the three different directions at the same time, with a minimum of three samples being used to characterize the expansion of each pre-foam.

In order to quantify possible differences regarding the cross-linking degree of the polymer matrix due to the presence of the hectorite particles, the gel content was determined in xylene at 140 °C during 24 h for the foamed nanocomposites, according to standard procedures for crosslinked polyethylene [56]. A minimum of three specimens were tested for each material. Hectorite presence was taken into account when measuring the gel fraction for the different foamed nanocomposites, subtracting the hectorite weight fraction to assess the gel content of the polymer matrix by itself.

The cellular structure of the foams was observed using a JEOL JSM-5610 scanning electron microscope (SEM). Samples were fractured at low temperature and made conductive by sputtering deposition of a thin layer of gold. Low-magnification micrographs were analyzed using the intercept counting method [57], measuring the distance between pairs of cell walls along 10 reference lines, in order to obtain the average cell size ( $R$ ), cell density and cell shape. The average cell size, being the most used cell structure parameter [30,58–60], was determined using Eq. (1) and applying a correctional value of 1.62 [61], due to the fact that cell sizes were determined in bi-dimensional sections.

$$R = \sum_i m_i f_i \quad (1)$$

where  $n$  is the number of analyzed cells,  $n_i$  is the number of cells with a size between  $a_i$  and  $b_i$ ,  $m_i$  is defined as

$$m_i = \frac{a_i + b_i}{2} \tag{2}$$

and  $f_i$  as

$$f_i = \frac{n_i}{n} \tag{3}$$

The aspect ratio (AR), defined as the ratio between the highest and the smallest characteristic cell sizes, was assessed for the different foams using a representative cell population. Average cell wall thickness ( $t$ ) and mass fraction in the struts ( $f_s$ ) were two of the main parameters determined from high-magnification micrographs of the samples. The average cell wall thickness ( $t_{exp}$ ) was calculated first of all using empirical values taken from the thickness of 50 randomly selected cell walls and also using two theoretical models, assuming different cell shapes in a closed-cell foam ( $t_{theo}$ ): a pentagonal dodecahedron shape (Model 1) and a tetrakaidecahedral cell shape (Model 2). The mass fraction in the struts ( $f_s^{exp}$ ) was determined using the Gibson and Ashby model [62]. A theoretical model based on the method proposed by Kuhn for pentagonal dodecahedron cells [59] was used as comparison. Cell density was determined for each pre-foamed and foamed sample from the different micrographs using the counting method. A schematic of the cell shapes used in the two models including some of the main cell parameters and the cell-shape constant  $C$  is presented in Fig. 1.

Differential scanning calorimetry (DSC) was used to study eventual changes in the thermal characteristics of the polyethylene matrix due to the foaming process and the presence of hectorite particles. A Mettler DSC-30 calorimeter was used with samples weighting around 10 mg, initially heated until 190 °C at 20 °C/min under a constant rate of nitrogen and held for 1 min to erase the thermal history before cooling at 20 °C/min from 190 °C to 30 °C. After a second isothermal step (1 min) at 30 °C, the samples were heated a second time at 20 °C/min from 30 °C to 190 °C to analyze the LDPE melting signal. The melting results were obtained using the 2nd heating curve and both crystallization (c) and melting (m) temperatures relate to the maximum of the peak.

The crystallinity percentage ( $X_c$ ) was determined according to the following equation:

$$X_c^m (\%) = w_p \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} 100 \tag{4}$$

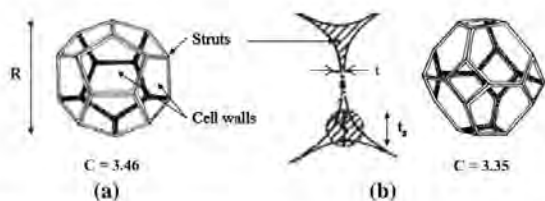


Fig. 1. Schematic of the cell shapes and respective cell-shape constant ( $C$ ) used to characterize the LDPE foams [59]: (a) pentagonal dodecahedron, (b) tetrakaidecahedron.

where  $w_p$  is the weight fraction of LDPE,  $\Delta H_m$  is the melting enthalpy of the sample and  $\Delta H_m^0$  the theoretical, 100% crystalline, polyethylene enthalpy (290 J/g [63]). A minimum of five experiments were done for each material.

Wide-angle X-ray scattering (WAXS) was used to analyze the crystalline characteristics of the pre-formed, pre-foamed and foamed samples. A Bruker D8 diffractometer with Cu  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.154$  nm, 50 kV and 20 mA was used. Scans were taken from 1° to 30° with a rotation step of 0.05° and a step time of 0.007 s.

Nanocomposite morphology was studied using a HITACHI H-800 transmission electron microscope (TEM) on ultramicrotomed sheets with a typical thickness of 60 nm.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Foaming behaviour

The expansion behaviour of the three nanocomposite pre-foams and foams is shown as a function of the foaming temperature in Fig. 2 and in Table 1 with the standard deviation values. Globally, the expansion ratio (ER), defined as the ratio between the density of the base polymer ( $\rho_0$ ) and the density of the foam ( $\rho_f$ ), increased in both steps for higher foaming temperatures. Hectorite nanocomposites required higher pre-foaming temperatures to reach a similar ER than that of the PE0 foams, due to the fact that the hectorite nanoparticles affected the expansion process by constraining the macromolecules movement as well as decreasing the gas permeation [7–9].

Analyzing the first foaming step, an optimal temperature of 125 °C was established for PE0, which presented both the expansion ratio required ( $ER \approx 3$ ), as well as uniform cell structure. For PE3 and PE7 nanocomposites, a value of 140 °C was set as the ideal temperature. The heating of the pre-foams for times higher than 90 min ended in poor cell structure.

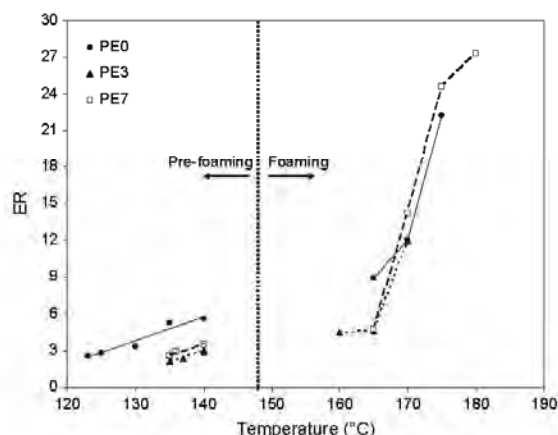


Fig. 2. Expansion ratio versus temperature data obtained from the foaming experiments.

Table 1  
Expansion ratio versus temperature data obtained from the foaming experiments (With mean values of density and respective standard deviations)

Material code	Solid disc density (g/cm <sup>3</sup> )	Temperature (°C)	Density (g/cm <sup>3</sup> )		ER
			Mean value	Standard deviation	
PE0-P	0.925 ± 0.010	123	0.361	0.008	2.6
		125	0.334	0.035	2.8
		130	0.277	0.016	3.3
		135	0.176	0.004	5.3
		140	0.167	0.008	5.5
PE0-F	0.925 ± 0.010	165	0.104	0.009	8.9
		170	0.077	0.008	12.0
		175	0.051	0.015	22.3
PE3-P	0.953 ± 0.012	135	0.444	0.034	2.2
		137	0.401	0.012	2.4
		140	0.330	0.025	2.9
		140	0.309	0.013	3.1
PE3-F	0.953 ± 0.012	160	0.218	0.018	4.5
		165	0.212	0.023	4.6
		170	0.092	0.021	11.9
		175	0.043	0.004	22.2
PE7-P	0.991 ± 0.008	135	0.381	0.021	2.6
		135	0.386	0.012	2.6
		136	0.344	0.014	2.9
		136	0.345	0.010	2.9
		140	0.289	0.008	3.4
PE7-F	0.991 ± 0.008	165	0.209	0.018	4.7
		170	0.070	0.021	14.2
		175	0.042	0.003	24.6
		180	0.036	0.003	27.3

Pre-foaming trials at higher temperatures and lower heating times also resulted in high cell coalescence.

Second step foaming results from the optimized pre-foams are also shown in Fig. 2. The foaming temperature that resulted in the lowest density alongside the best cell structure was found to be around 170 °C for all the composites. The hectorite nanoparticles did not seem to alter the foaming temperature. In conclusion, the hectorite nanoparticles seemed only to affect considerably the early stages of the foaming process (pre-foaming).

Representative curves of the vertical and horizontal expansion with time are shown in Fig. 3. In the z-direction (Fig. 3a) an initial shrinkage was observed due to the molecular orientation of the polymer in the pre-foams. This effect was enhanced in PE0 (linear expansion of 33.5%) compared to PE3 (28%) and PE7 (20%), indicating that in the nanocomposites the molecular mobility was restrained due to interactions with the hectorite platelets. In the x,y-direction (Fig. 3b) this effect was only observed in the PE0 pre-foamed sample (4.7%). After this, PE0 expanded uniformly in both horizontal and vertical directions when compared to the nanocomposites. The ratio between the maximum horizontal expansion and the vertical one, defined here as the expansion uniformity parameter (EUP) was 0.8 for PE0. For perfect uniform expansion EUP would take the value of 1. However, PE3 and PE7 showed EUP values of 2.2 and 2.3, respectively. Thus, the expansion of the nanocomposite pre-foams showed a marked

horizontal growth, the cause of which might be related to the pre-foaming process, where the expansion of the solid disc was restrained in the horizontal direction. In addition, these samples reached the maximum expansion at lower times than PE0, and just after this point they started a more abrupt collapsing process. This result was accounted to a lower cross-linking degree of the nanocomposite samples, induced by the hectorite particles, as derived from the values of the gel content presented in Fig. 4.

### 3.2. Cellular structure

The analysis of the cellular structure for the different pre-foamed and foamed samples was done using the SEM pictures shown in Fig. 5. The characteristic cell parameters are compiled in Table 2. As expected, the average cell size ( $R$ ) increased with the expansion ratio (ER) and the cell density decreased, as presented in Fig. 6. Both behaviours were found to be independent of the presence of the hectorite particles. So, no evidence of nucleation effect due to the hectorite particles was noticed.

The average cell wall thickness decreased for higher expansion ratios. The two used theoretical models showed lower values of the average cell wall thickness ( $t_{theo}$ ) compared to the one obtained experimentally ( $t_{exp}$ ) and also seemed to be independent of the presence of the hectorite particles. Although lower the estimated values, these models can be used



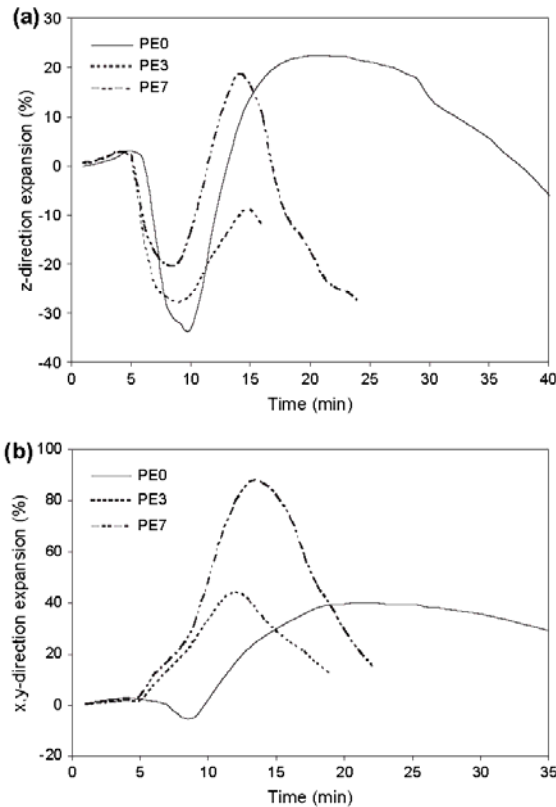


Fig. 3. Expansion behaviour curves at 180 °C for the pre-foams in (a) vertical direction and (b) horizontal direction.

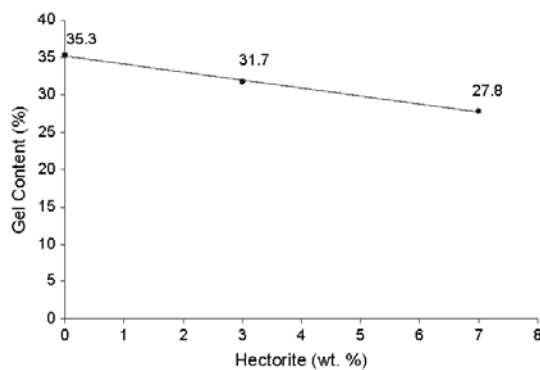


Fig. 4. Gel content of the foamed nanocomposite samples.

to predict cell wall thicknesses in these closed-cell foamed nanocomposites. The foams presented values of mass fraction in the struts ( $f_s^{exp}$ ) considered typical for closed-cell polymeric foams [62]. Almost no differences were found neither regarding the hectorite nanoparticles nor the ER, as it is shown from

the theoretical values obtained assuming pentagonal dodecahedron cells ( $f_s^{theo}$ ) [59]:

$$f_s^{exp} = \frac{t_a^2}{\left(t_a^2 + \frac{Z_f}{n} t_{exp} l\right)} \quad (5)$$

$$f_s^{theo} = \frac{m_a}{m_p + m_a} \quad (6)$$

$$m_p = \rho_0 (1.3R^2 - 5.4Rt_a + 1.7t_a^2) t_{exp} \quad (7)$$

$$m_a = \rho_0 (2.8Rt_a^2 - 3.9t_a^3) \quad (8)$$

In the above shown equations  $t_a$  is an effective cell edge thickness value [62],  $m_a$  and  $m_p$  are, respectively, the polymer weights in the struts and in the cell walls,  $\rho_0$  is the density of the base polymer,  $Z_f$  the number of cell walls that face in one edge ( $Z_f = 3$ ),  $n$  is the average value of cell walls per cell ( $n = 5$ ) and  $l$  is the average length of the cell walls.

On the other side and for a given cell shape in a closed-cell foam, the average cell wall thickness ( $t$ ) relates to the average cell size ( $R$ ), to the expansion ratio (ER) and to the mass fraction in the struts ( $f_s$ ), as shown in the following equation:

$$R(1 - f_s) = CtER \quad (9)$$

where  $C$  is a cell-shape dependent constant that takes the value of 3.46 for pentagonal dodecahedron [64] and 3.35 for tetra-kaidecahedral cells [65].

Fig. 7 presents the linear regression results of  $R(1 - f_s)/ER$  vs. the average cell wall thickness ( $t$ ) for the experimental data shown in Table 2. Results fitted well to the previous equation, with a  $C$  value of 2.76, suggesting that these foams have comparable cell shapes. Nonetheless, this value indicates that the cells have a different cell shape when compared to pentagonal dodecahedron ( $C = 3.46$ ) and tetra-kaidecahedral ( $C = 3.35$ ) shaped cells.

The aspect ratio of the cells (Table 2) resulted slightly higher than 1 for all the samples ( $AR = 1$  for isotropic cells). The hectorite nanoparticles affected the cell shape of the foams, since AR values were lower in the nanocomposite samples. To assess the influence of the hectorite particles on the AR values independently of the expansion ratio, a parameter defined here as the normalized aspect ratio (NAR) was calculated.

$$NAR = (AR_F - AR_P) \frac{ER_P}{ER_F} \quad (10)$$

where  $AR_P$  and  $ER_P$  are, respectively, the aspect ratio and expansion ratio of the pre-foams, and  $AR_F$  and  $ER_F$  of the foams. The obtained NAR parameter values were 0.21 for PE0, 0.14 for PE3 and 0.09 for PE7, showing that higher hectorite loadings resulted in more isometric cell foams.

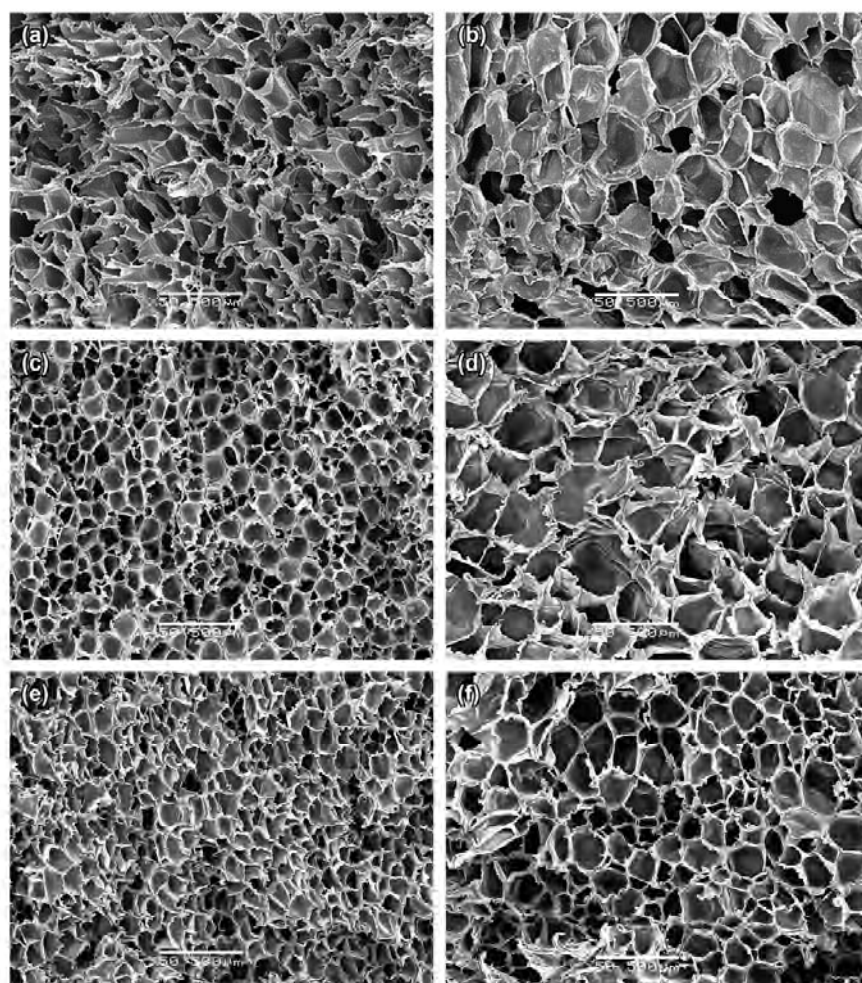


Fig. 5. SEM pictures of (a) PE0-P, (b) PE0-F, (c) PE3-P, (d) PE3-F, (e) PE7-P and (f) PE7-F foamed samples.

### 3.3. Crystalline characteristics

The X-ray scattering analysis of the samples allowed studying both the exfoliation of the clay particles as well as the polymer crystallinity. WAXS spectra are shown in Figs. 8–10 for all the samples. The hectorite first crystal diffraction peak

(peak (001)) appeared for PE3 and PE7 non-foamed samples at lower diffraction angles than that of the organophilized hectorite ( $2\theta = 2.4^\circ$  for both hectorite nanocomposites and  $2\theta = 3.4^\circ$  for Bentone 108), indicating a partial intercalation of the polyethylene molecules within the clay basal spacing. As a consequence, there was an increase in the interlayer

Table 2  
Results of the cellular structure characterization for the pre-foamed and foamed samples

Material	ER	$R$ ( $\mu\text{m}$ )	AR	$t_{\text{exp}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$t_{\text{theo}}$ ( $\mu\text{m}$ )		$f_s^{\text{exp}}$	$f_s^{\text{theo}}$	Cell density (cells/cm <sup>3</sup> )
					Model 1	Model 2			
PE0-P	3.2	145	1.56	$12.1 \pm 1.1$	9.3	9.7	0.28	0.24	$6.734 \times 10^4$
PE3-P	2.8	121	1.12	$13.1 \pm 1.3$	9.9	10.2	0.21	0.20	$1.000 \times 10^5$
PE7-P	2.6	112	1.42	$12.1 \pm 3.5$	9.6	9.9	0.23	0.23	$9.926 \times 10^4$
PE0-F	9.3	228	2.17	$7.2 \pm 1.7$	5.7	5.9	0.20	0.16	$3.671 \times 10^4$
PE3-F	11.9	240	1.72	$6.4 \pm 0.8$	4.5	4.7	0.23	0.17	$2.657 \times 10^4$
PE7-F	14.2	185	1.58	$10.7 \pm 1.5$	7.8	8.1	0.31	0.30	$5.171 \times 10^4$

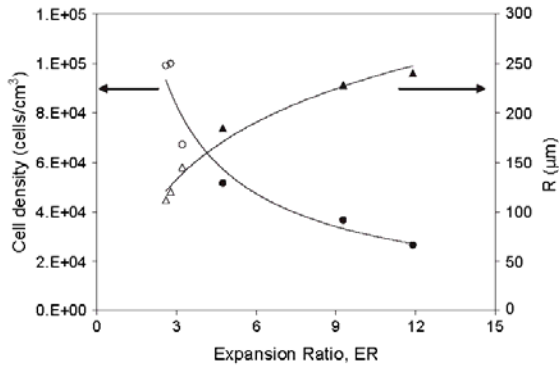


Fig. 6. Cell density and average cell size as a function of the expansion ratio. Hollow symbols correspond to the pre-foams and filled symbols to the foams.

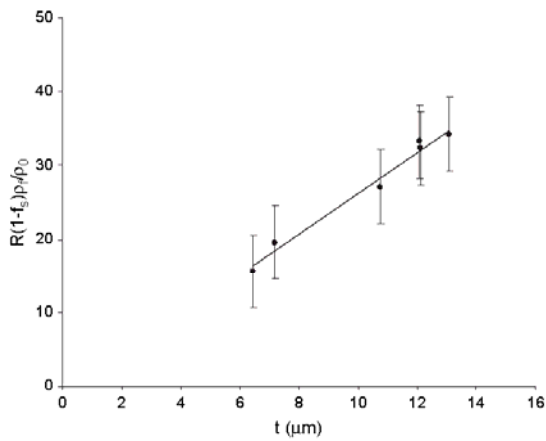


Fig. 7. Experimental results of  $R \cdot (1 - f_s) \cdot \rho_f / \rho_0$  vs. average cell wall thickness ( $t$ ) for the LDPE nanocomposite foams.

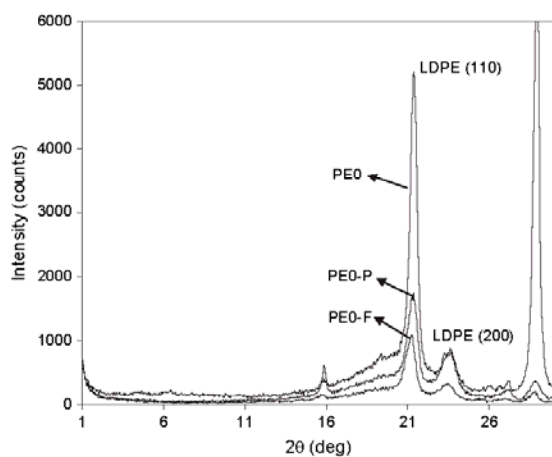


Fig. 8. WAXS spectra of non-foamed, pre-foamed (P) and foamed (F) PE0 samples.

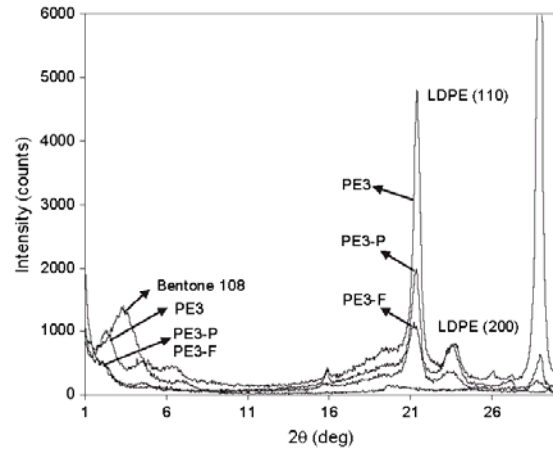


Fig. 9. WAXS spectra of non-foamed, pre-foamed (P) and foamed (F) PE3 samples.

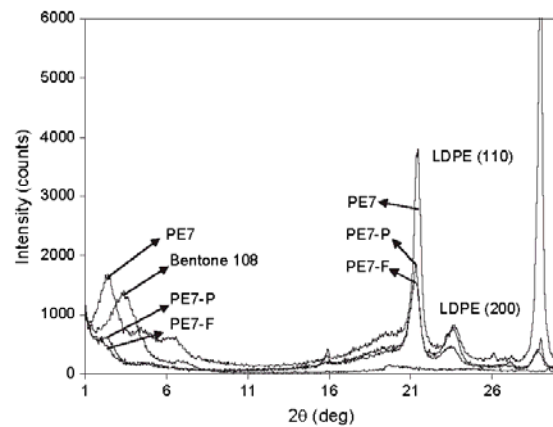


Fig. 10. WAXS spectra of non-foamed, pre-foamed (P) and foamed (F) PE7 samples.

distance from 2.5 nm of the chemically modified pure hectorite to 3.68 nm. As expected, the intensity of the diffraction peak increased with the percentage of hectorite. Nevertheless, the melt-mixing compounding process was not enough to promote an exfoliation of the hectorite particles, only achieved during the pre-foaming process, as seen in Figs. 9 and 10, where the hectorite crystal (001) peak still appeared for the compounded non-foamed nanocomposites. This diffraction signal practically disappeared with the pre-foaming step for both hectorite nanocomposites (PE3-P and PE7-P). The foaming second step did not produce much of a different exfoliated hectorite nanocomposite when compared to the pre-foaming samples.

The diffraction peak at 28° was assigned to ADC, meaning that for PE0, PE3 and PE7 foamed samples a certain degree of the foaming agent remained without decomposing.



Table 3  
Typical WAXS and DSC values for the non-foamed, pre-foamed (P) and foamed (F) PE0, PE3 and PE7

Sample	DSC				WAXS	
	Crystallization		Melting		(110) FWHM	$X_c$ (%)
	$T_c^0$ (°C)	$X_c^0$ (%)	$T_m^0$ (°C)	$X_c^0$ (%)		
PE0	96.7	33.1	111.7	30.8	0.471	47.4
PE0-P	96.0	30.8	111.4	29.7	0.674	36.7
PE0-F	95.0	31.0	110.4	28.9	0.696	37.4
PE3	96.6	33.0	111.1	30.1	0.460	49.1
PE3-P	96.0	32.3	110.7	30.8	0.570	38.3
PE3-F	94.9	28.6	110.6	26.9	0.820	37.1
PE7	95.6	34.0	110.4	31.9	0.470	46.0
PE7-P	95.6	31.6	111.1	30.0	0.530	37.2
PE7-F	94.2	29.9	110.5	28.2	0.710	37.1

The LDPE crystallinity degree calculated from the diffraction spectra is shown in Table 3 for all the samples decreased with the foaming process, but not with the presence of hectorite. The lowering of crystallinity was attributed to different polymer crosslinking degrees. Subsequent foaming (second step) did not further decrease the crystallinity percentage, allowing to say that LDPE crystallinity decreased due to higher crosslinking.

To obtain information about the polymer crystallinity perfection, the full width at half maximum (FWHM) was determined for the LDPE (110) peak. Higher values were obtained for the foamed samples, indicating less crystal perfection, associated to the polymer crosslinking degree. The presence of the hectorite nanoparticles did not seem to modify considerably the FWHM values.

DSC results (Table 3) also showed a decrease in crystallinity from the non-foamed to the foamed samples, independently of the hectorite particles. In addition, the crystallization and

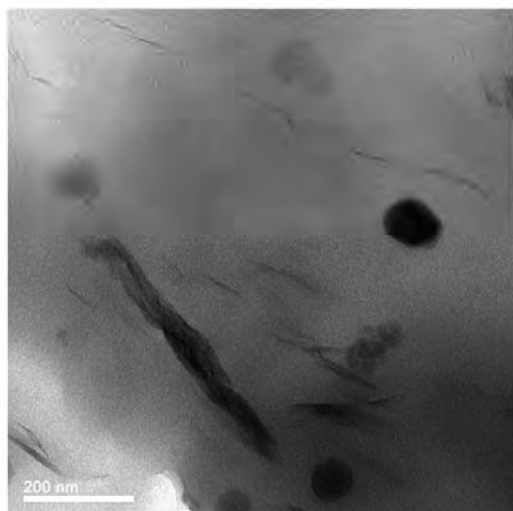


Fig. 11. Typical TEM picture of the foamed 3 wt.% and 7 wt.% nanocomposites.

melting peak temperatures slightly decreased in the samples with the expansion ratio. Again, polymer crosslinking was the cause of these effects.

### 3.4. Nanocomposite morphology

The TEM analysis showed that the typical morphology of the foamed nanocomposite consisted of mixed dispersed individual hectorite and stacks of hectorite platelets (Fig. 11). First

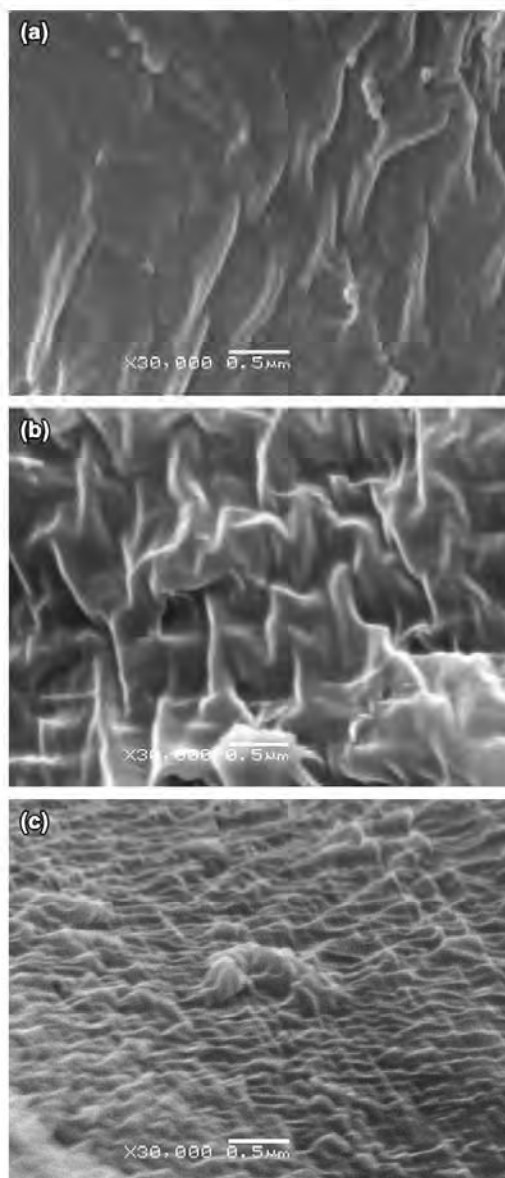


Fig. 12. SEM pictures of the cell wall of (a) PE0, (b) PE3 and (c) PE7 foamed samples.

of all, this morphology was in good agreement with the disappearing of the X-ray hectorite (001) diffraction peak, meaning that the hectorite particles were mainly exfoliated during foaming. Secondly, the presence of these stacks of hectorite platelets could partially explain, together with the differences in crosslinking degree stated previously, the less isotropic expansion of the nanocomposite foams when compared to the neat LDPE ones. As it can be seen from Fig. 11, foaming agent decomposition residues were also present in the form of regular particles of typical size 50 nm.

Observation by SEM of the LDPE foam cell wall showed the typical prints of the polymer texture. As shown in Fig. 12, nanocomposite foams with higher hectorite loadings showed prints with a smaller size and in higher number, presenting a finer texture. This different texture was accounted to local confinement of the polymer caused by the hectorite particles.

#### 4. Conclusions

The effects of the hectorite nanoparticles presence and the foaming behaviour of low density polyethylene closed-cell foams were studied.

Because of the interaction between the polymer molecules and hectorite particles, higher pre-foaming temperatures were needed in the nanocomposites to reach density values similar to those of the PEO foams.

Higher hectorite loadings resulted in more isometric foams in terms of the cell aspect ratio. The average cell size and the cell density of the foams were found to be independent of the hectorite nanoparticles. The average cell wall thickness decreased for higher expansion ratios, but also seemed unaffected by the presence of hectorite. All the foams presented typical values of mass fraction in the struts, independent of the expansion ratio and hectorite concentration. The foamed nanocomposites underwent faster collapsing when compared to the PEO foams, related to a lower crosslinking degree of the polymer matrix in the nanocomposites.

LDPE crystallinity was not affected by the hectorite particles, decreasing due to the polymer crosslinking, mainly reached during the pre-foaming step. As a consequence, the crystallization and melting peak temperatures slightly decreased for all the samples with the expansion ratio.

The melt-mixing process used to compound the samples produced intercalated nanocomposites. Considerable exfoliation of the hectorite particles was achieved during the early stages of the foaming process (pre-foaming). The hectorite nanoparticles also seemed to affect the cell wall texture of the foams.

All these remarks and conclusions can be compiled in the fact that not only the foaming process affects the delamination of the hectorite particles, helping to create a nanocomposite type of structure, but also exfoliation changes the morphology of the foams (cell size, distribution and shape), as well as their foaming behaviour. As it is known, shape and distribution of the cells directly affects the bulk properties of the final foamed material (thermal and mechanical properties), and that is why

a global cellular characterization as shown in this study is considered to be extremely important.

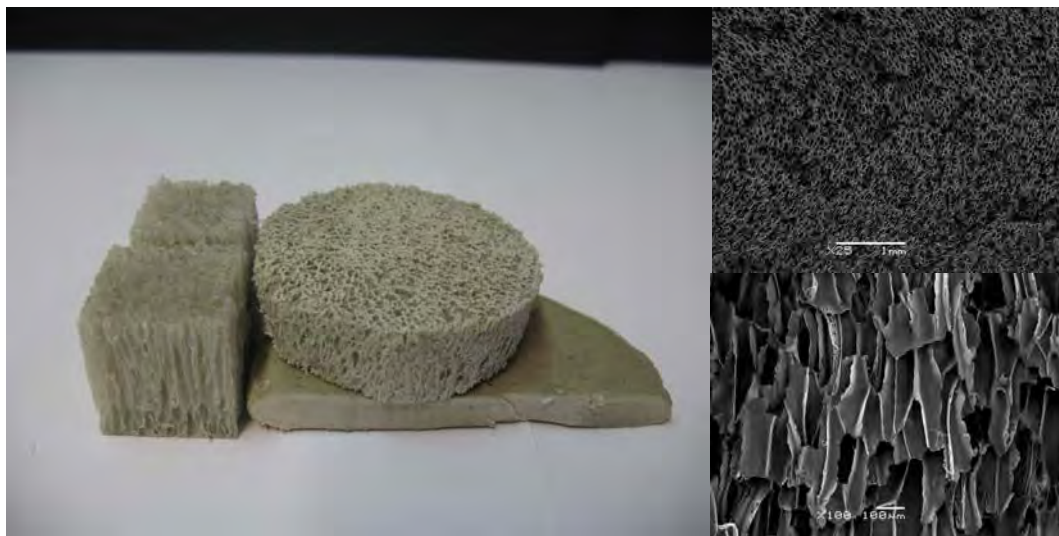
#### References

- [1] Giannelis EP. *Adv Mater* 1996;8:29–35.
- [2] Giannelis EP, Krishnamoorti R, Manias E. *Adv Polym Sci* 1999;138:107–47.
- [3] LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. *Appl Clay Sci* 1999;15:11–29.
- [4] Vaia RA, Price G, Ruth PN, Nguyen HT, Lichtenhan J. *Appl Clay Sci* 1999;15:67–92.
- [5] Biswas M, Sinha Ray S. *Adv Polym Sci* 2001;155:167–221.
- [6] Giannelis EP. *Appl Organomet Chem* 1998;12:675–80.
- [7] Bharadwaj RK. *Macromolecules* 2001;34:1989–92.
- [8] Messersmith PB, Giannelis EP. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1995;33:1047–57.
- [9] Ku BC, Froio D, Steeves D, Kim DW, Ahn H, Ratto JA, et al. *J Macromol Sci Pure Appl Chem* 2004;41(12):1401–10.
- [10] Gilman JW, Kashiwagi T, Lichtenhan JD. *SAMPE J* 1997;33:40–5.
- [11] Gilman JW. *Appl Clay Sci* 1999;15:31–49.
- [12] Bourbigot S, LeBras M, Dabrowski F, Gilman JW, Kashiwagi T. *Fire Mater* 2000;24:201–8.
- [13] Gilman JW, Jackson CL, Morgan AB, Harris Jr R, Manias E, Giannelis EP, et al. *Chem Mater* 2000;12:1866–73.
- [14] Vaia RA, Giannelis EP. *Macromolecules* 1997;30:7990–9.
- [15] Lee JY, Baljon ARC, Loring RF, Panagiopoulos AZ. *J Chem Phys* 1998;109:10321–30.
- [16] Balazs AC, Singh C, Zhulina E, Lyatskaya Y. *Acc Chem Res* 1999;32:651–7.
- [17] Ginzburg VV, Balazs AC. *Macromolecules* 1999;32:5681–8.
- [18] Ginzburg VV, Singh C, Balazs AC. *Macromolecules* 2000;33:1089–99.
- [19] Kuznetsov D, Balazs AC. *J Chem Phys* 2000;112:4365–75.
- [20] Lee JY, Baljon ACR, Sogah DY, Loring RF. *J Chem Phys* 2000;112:9112–9.
- [21] Singh C, Balazs AC. *Polym Int* 2000;49:469–71.
- [22] Lee YH, Zheng WG, Park CB, Kontopoulou M. *SPE, ANTEC, Technical Papers, Boston; May 1–4 2005, Paper 102105.*
- [23] Sinha Ray S, Okamoto M. *Prog Polym Sci* 2003;28:1539–641.
- [24] Hackett E, Manias E, Giannelis EP. *J Chem Phys* 1998;108:7410–5.
- [25] Anastasiadis SH, Karatasos K, Vlachos G, Manias E, Giannelis EP. *Phys Rev Lett* 2000;84:915–8.
- [26] Manias E, Kuppa V. *Colloids Surf A* 2001;187–188:509–21.
- [27] Gopakumar TG, Lee JA, Kontopoulou M, Parent JS. *Polymer* 2002;43:5483–91.
- [28] Koo CM, Ham HT, Kim SO, Wang KH, Chung JJ, Kim DC, et al. *Macromolecules* 2002;35:5116–22.
- [29] Morawiec J, Pawlak A, Slouf M, Galeski A, Piorowska E, Krasnikowa N. *Eur Polym J* 2005;41:1115–22.
- [30] Almanza OA, Rodríguez-Pérez MA, de Saja JA. *Polymer* 2001;42:7117.
- [31] Rodríguez-Pérez MA. *Adv Polym Sci* 2005;184. 1-x (Published online).
- [32] Puri RR, Collington KT. *Cell Polym* 1988;7:219–31.
- [33] Sims GLA, Mahapatro A. *Structure/process/property relationships in molded polyethylene foams, Annual Technical Conference – ANTEC; 1998.*
- [34] Velasco JI, Martínez AB. *J Mater Sci* 1999;34:431–8.
- [35] Rodríguez-Pérez MA, Velasco JI, Arencón D, Almanza O, de Saja JA. *J Appl Polym Sci* 2000;75:156–66.
- [36] Velasco JI, Martínez AB, Arencón D, Almanza O, Rodríguez-Pérez MA, de Saja JA. *Cell Polym* 2000;19(2):115–33.
- [37] Zeng C, Han X, James Lee L, Koelling KW, Tomasko DL. *Adv Mater* 2003;15(20).
- [38] Colton JS, Suh NP. *Polym Eng Sci* 1987;27:493.
- [39] Goel SK, Beckman EJ. *Polym Eng Sci* 1994;34:1137.
- [40] Lee YH, Park CB, Wang KH, Lee MH. *SPE, ANTEC, Technical Papers, Boston; May 1–4 2005, Paper 102100.*
- [41] Zheng WG, Lee YH, Park CB. *The effects of nanoclay on extrusion microcellular foaming of nylon. SAE International; 2004.*



- [42] Winter HH, Gappert G, Ito H. *Macromolecules* 2002;35:3325.
- [43] Ramesh NS, Rasmussen DH, Campbell GA. *Polym Eng Sci* 1994;34:1685.
- [44] Sims GLA, Sirithongtaworn W. *Cellular Polymers III, RAPRA Coventry*; April 1995, Paper 23.
- [45] Sims GLA, Khunniteekool C. *Cell Polym* 1996;15:1–13.
- [46] Sims GLA, Khunniteekool C. *Cell Polym* 1996;15:14–29.
- [47] Mahapatro A, Mills NJ, Sims GLA. *Cell Polym* 1998;17:252–70.
- [48] Abe S, Yamaguchi M. *J Appl Polym Sci* 2001;79:2146.
- [49] Zhang Y, Rodrigue D, Ait-Kadi A. *J Appl Polym Sci* 2003;90:2111.
- [50] Tai HJ, Wang JB. *J Cell Plast* 1997;3:304.
- [51] Zheng WG, Lee YH, Park CB. *SPE, ANTEC, Technical Papers, Charlotte*; May 7–11 2006, Paper 103069.
- [52] Zheng WG, Lee YH, Park CB. *SAE World Congress, Detroit, April 3–6 2006*.
- [53] Zheng WG, Park CB. *SPE, ANTEC, Technical Papers, Boston*; May 1–4 2005, Paper 100839.
- [54] Zhang J, Jiang DD, Wilkie CA. *Thermochim Acta* 2005;430:107.
- [55] ASTM D1622, *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 8.01. 1998.
- [56] ASTM D2675–90, *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 8.01. 2001.
- [57] Sims GLA, Khunniteekool C. *Cell Polym* 1994;13:137.
- [58] Rodríguez-Pérez MA, Alonso O, Duijsens A, de Saja JA. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 1998;36:2587.
- [59] Kuhn J, Ebert HP. *Int J Heat Mass Transfer* 1992;35:1795.
- [60] Mills NJ, Zhu HX. The compression of closed-cell polymer foams. In: Sadoc F, Rivier N, editors. *Foams and emulsions*. NATO ASI Series. Dordrecht: Kluwer. p. 175.
- [61] ASTM D3576, *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 8.02. 1998.
- [62] Gibson LJ, Ashby MF. *Cellular solids: structure and properties*. Oxford: Pergamon Press; 1988. p. 130–332.
- [63] Wunderlich B. *Thermal analysis*. New York: Academic Press; 1990.
- [64] Glicksman LR. *Low density cellular plastics: physical basis of behaviour*. In: Hilyard NC, Cunningham A, editors. *London: Chapman and Hall*; 1994.
- [65] Mills NJ, Gilchrist AJ. *Cell Plast* 1997;33:264.

## 4.2. Espumas de polipropileno.





#### 4.2.1. Justificación y objetivos.

Considerando el objetivo central de esta tesis, analizar la relación existente entre el procesado, la estructura y propiedades finales de espumas preparadas a partir de nanocompuestos de poliolefina, y en particular espumas rígidas de densidad media-alta a base de polipropileno, el primer punto de interés se encuentra en estudiar esta relación para los materiales espumados de referencia.

Es bien sabido que las características finales de las espumas, esto es, sus propiedades y por tanto aplicaciones, vendrán limitadas sobre todo por la microestructura del material, y, en particular, por características como su densidad relativa (relacionada con la fracción de gas) y estructura celular. Por tanto, y como paso inicial, cabe analizar detenidamente la influencia del proceso de espumación (espumación química o física y respectivos parámetros de espumación) en la estructura final de las espumas y cómo esta puede influir en las propiedades.

En particular, se ha marcado como objetivo analizar la importancia e influencia que puede llegar a tener la estructura celular desarrollada durante el proceso de espumación, con especial énfasis en parámetros como el tamaño y distribución de tamaños de celda y la anisotropía celular, en las propiedades tanto mecánicas como térmicas de las espumas producidas. Para el efecto se han considerado igualmente modelos de predicción de las propiedades de las espumas, desarrollados para el caso de la conductividad térmica, en función de características celulares del material como la densidad relativa o parámetros relacionados con la tortuosidad del sistema.

El conocimiento de la relación existente entre los fenómenos que ocurren durante el proceso de espumación, en particular de las tres etapas del proceso (nucleación, crecimiento y estabilización – véase sección 2.3 del capítulo 2) y la microestructura y estructura celular de las espumas permitirá no sólo controlar las propiedades finales de estos materiales y por ende extender el rango de propiedades del sólido inicial, sino igualmente desarrollar espumas que se podrían decir “a la carta”; esto es, espumas que en función de sus características y en particular de su estructura celular puedan ser usadas en las más variadas aplicaciones. Ejemplo de ello son las espumas que se presentan en esta sección de resultados y que, a pesar de en ciertos casos tener un grado de expansión similar, debido a su proceso de fabricación y

características celulares finales, desde las espumas microcelulares hasta las espumas altamente anisotrópicas de tipo *honeycomb*, presentan comportamientos finales distintos.

En esta sección se presentan los resultados de la preparación y caracterización de las espumas de PP sin refuerzos, en particular de las espumas preparadas químicamente por compresión y de las espumas microcelulares preparadas por disolución de CO<sub>2</sub>. Se ha decidido no incluir la publicación titulada *Study of the cellular structure heterogeneity and anisotropy of polypropylene and polypropylene nanocomposite foams*, sino en la siguiente sección, al englobar en conjunto los resultados de la preparación y caracterización preliminar de las espumas de PP espumadas químicamente por compresión sin y con montmorillonita (MMT). Sin embargo, y considerando que los resultados de preparación y caracterización básica de estos materiales van incluidos en esa publicación, durante el resumen de los trabajos se incluyen los comentarios y discusiones consideradas pertinentes sobre la preparación, comportamiento de espumación y caracterización celular de estos materiales aludiendo a esta publicación.

En la primera publicación, titulada *Heat transfer in polypropylene-based foams produced using different foaming processes*, se presenta el análisis de la conductividad térmica de estas espumas, comparándose además con otras espumas en base PP obtenidas por otros procesos de fabricación y por ende diferentes estructuras celulares. Con esta publicación se pretende analizar la influencia del proceso de espumación en el desarrollo de una estructura celular determinada y cómo esta, junto con la densidad relativa, influye en los distintos mecanismos de transporte térmico y en el valor final de la conductividad térmica de las espumas. Debido a los distintos mecanismos de transporte térmico presentes en un material multifásico constituido por una fase sólida continua y una fase gaseosa dispersa, cada una de ellas con propiedades térmicas considerablemente distintas, como es el caso de las espumas poliméricas, donde destacan la conducción térmica a través tanto del sólido como del gas, posible convección del gas encerrado en las celdas y radiación, e importancia relativa de cada uno de ellos en función de la cantidad de gas introducido (densidad relativa), se ha creído conveniente incluir una pequeña introducción al fenómeno de conductividad térmica en estos materiales.

Por último, se incluye una segunda publicación, *Study of the influence of the pressure drop rate on the foaming behaviour and dynamic-mechanical properties of CO<sub>2</sub> dissolution microcellular polypropylene foams*, donde se considera el estudio de las condiciones de preparación de espumas microcelulares en base PP por un proceso de espumación física por disolución de CO<sub>2</sub> y caracterización de la estructura celular y por DMTA de estos materiales. Con esta publicación se ha pretendido extender el rango de conocimiento de la espumación de los materiales en base a PP a la preparación de espumas microcelulares, al considerarse estos materiales celulares, por sus particulares características (tamaños de celda comparables a los defectos internos presentes en el material), como materiales con muchas posibilidades para ser usados en aplicaciones estructurales sin apenas pérdida de propiedades mecánicas comparativamente con los respectivos sólidos o incluso mejoras comparando las propiedades específicas (véase sección 2.4.2 del capítulo 2 para más detalles sobre las espumas microcelulares).

#### 4.2.1.1. Conductividad térmica.

Es bien conocido el interés que despierta el estudio de la transferencia de calor en las espumas poliméricas, al ser el aislamiento térmico uno de sus principales campos de aplicación [1]. En particular, el estudio de la transferencia de calor suele ser representado por el análisis de la conductividad térmica ( $\lambda$ ), aunque otras propiedades como el calor específico ( $C_p$ ), difusividad ( $k$ ) y coeficiente de expansión térmica ( $\alpha$ ) han sido igualmente contempladas. Hay que considerar la enorme competencia existente en el sector del aislamiento térmico y por ende la importancia que puede llegar a tener el hecho de lograr reducciones, aunque aparentemente marginales, en la conductividad térmica del material (superior aislamiento) y, por tanto, conocer en detalle la influencia de parámetros macro y microestructurales del material, como su fracción de gas o su estructura celular (tamaño, forma y anisotropía de celda, entre otros) en el valor de la conductividad.

La conductividad térmica de una espuma polimérica ( $\lambda_{\text{espuma}}$ ) suele ser determinada como el resultado de la adición de componentes asociados a tres modos básicos de transferencia de calor: conducción, convección y radiación.

$$\lambda_{\text{espuma}} = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_r + \lambda_c, \quad (4.2.1)$$

donde  $\lambda_s$  y  $\lambda_g$  son respectivamente las conductividades térmicas por conducción a través del sólido y del gas,  $\lambda_r$  es la conductividad térmica por radiación y  $\lambda_c$  el término de convección. Aunque para valores reducidos de emisividad del sólido se ha demostrado que el término de radiación no puede ser considerado independiente de los demás mecanismos de conducción térmica [1], esta expresión considera que los tres componentes de transferencia de calor son independientes entre ellos y que el resultado global de conductividad del material puede ser estimado como la suma de las varias contribuciones.

Aunque los tres componentes presentados en la expresión 4.2.1 deban ser considerados en el cálculo de la conductividad térmica de una espuma polimérica, se ha demostrado que el término de convección es despreciable para tamaños de celda inferiores a aproximadamente 4-5 mm, ya que a estos tamaños las corrientes convectivas del gas son poco importantes [2]. Por ello las espumas poliméricas, tanto de celda abierta como de celda cerrada, en que los tamaños de celda suelen ser inferiores al milímetro, son por naturaleza buenos aislantes térmicos. En la siguiente expresión se muestra la influencia del tamaño de celda ( $\phi$ ) en el término de convección, siendo que la convección empieza a tener importancia para valores del número de Grashof ( $Gr$ ) superiores a 1000 [3]:

$$G_r = \frac{g \beta \Delta T_0 \phi^3 \rho^2}{\eta^2}, \quad (4.2.2)$$

donde  $g$  es la gravedad,  $\beta$  es el coeficiente volumétrico de expansión del gas,  $\Delta T_0$  es la diferencia de temperatura a través de una celda y  $\rho$  y  $\eta$  son respectivamente la densidad y viscosidad del aire.

En la gráfica presentada en la fig. 4.2.1 se observa la importancia de cada una de las principales contribuciones al valor final de la conductividad para una espuma poliolefínica de densidad inferior a 80 kg/m<sup>3</sup>: conducción a través del sólido y del gas y radiación. Como se puede observar, no se ha considerado el término de convección, al ser el tamaño de celda considerablemente inferior a los 4-5 mm considerados como límite inferior para la conducción por corrientes convectivas del gas atrapado en las celdas. Debido a las reducidas densidades y por extensión elevadas fracciones de gas, el término absoluto de conducción a través del gas ( $\lambda_g$ ) se mantiene prácticamente

inalterado al subir la densidad, al ser la conductividad del gas extremadamente reducida ( $\lambda_{\text{aire}} \approx 0.026 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ); por el contrario, la conducción a través del sólido ( $\lambda_s$ ) parte de un valor reducido pero sube considerablemente a medida que lo hace la densidad del material, ya que la conductividad del polímero es muy superior a la del gas ( $\approx 10$  veces superior en el caso del PP) y por tanto mucho más sensible a pequeños aumentos de la fracción volumétrica de sólido. En las publicaciones dedicadas al análisis de la conductividad térmica de distintos materiales espumados en base PP este término es el que normalmente más contribuye a la conductividad global de la espuma, al considerarse espumas con densidades superiores a los  $200 \text{ kg/m}^3$ . Por último, el término de radiación ( $\lambda_r$ ), aunque poco importante y muchas veces despreciable para densidades superiores a  $100 \text{ kg/m}^3$ , resulta esencial en la conductividad térmica de espumas de muy baja densidad usadas en aislamiento térmico. Se ha demostrado que para  $V_{\text{gas}} > 95\%$  ( $\rho < 45 \text{ kg/m}^3$ ) el término de radiación contribuye al menos con un 20-30% al valor final de conductividad térmica de la espuma [1].

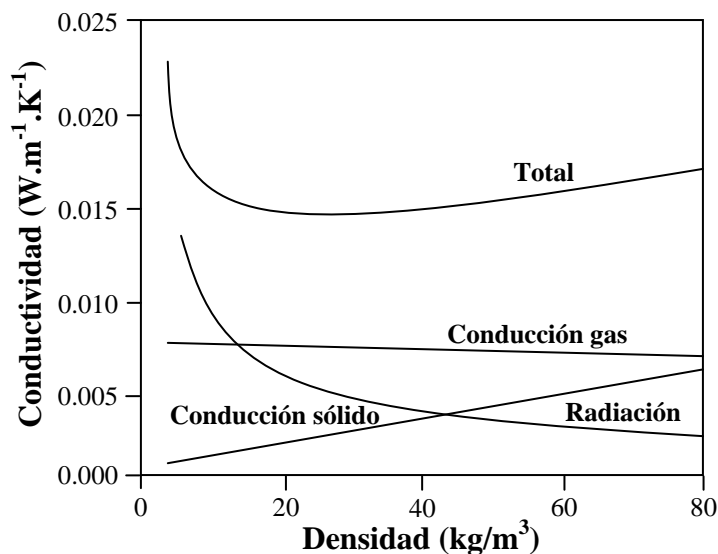


Figura 4.2.1. Mecanismos de conductividad térmica de una espuma poliolféica de celda cerrada,  $\phi = 0.4 \text{ mm}$ ,  $f_s = 0.8$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $K_p = 600 \text{ cm}^{-1}$ , gas: CFC-11 (adaptado de [1]).

Nota:  $K_p$  – coeficiente de extinción del polímero sólido.

Con la creciente demanda de espumas cada vez más ligeras y con superior aislamiento térmico, inicialmente se contempló la posibilidad de disminuir el término de



conducción reemplazando el gas, comúnmente aire, por otros gases de menor conductividad, como CFC's (freón) o HCFC's. En la siguiente figura se muestra la conductividad térmica de algunos de los gases comúnmente empleados en la espumación de polímeros.

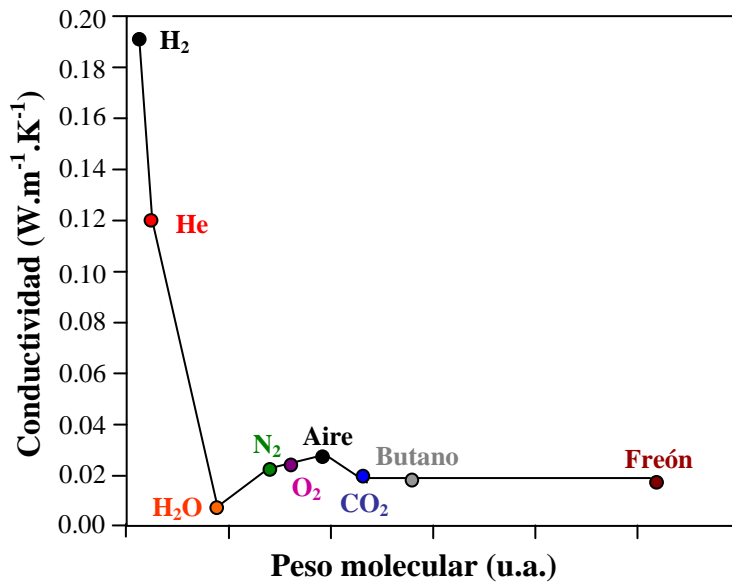


Figura 4.2.2. Conductividad térmica de algunos gases.

Sin embargo, y debido a restricciones medioambientales relacionadas con el uso de estos gases de elevado peso molecular, la gran mayoría de estudios se han centrado en el otro término esencial a elevadas fracciones de gas: la radiación.

#### 4.2.1.2. El término de radiación.

La radiación constituye el principal mecanismo de transferencia de calor que permite explicar la dependencia de la conductividad térmica de las espumas de baja densidad con el tamaño de celda [4].

De manera convencional el término de radiación de una espuma ha sido modelizado considerando una serie de placas opacas paralelas con una separación igual al tamaño promedio de celda de acuerdo con la siguiente expresión [4]:

$$\lambda_r = 4 \frac{\varepsilon}{2 - \varepsilon} \sigma T^3 \phi, \quad (4.2.3)$$

donde  $\varepsilon$  es la emisividad de la pared celular,  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann ( $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ ),  $T$  la temperatura absoluta y  $\phi$  el tamaño de celda.

Como se puede ver por la expresión 4.2.3 y aunque la conductividad térmica debida a radiación depende enormemente de la temperatura y de las características ópticas del material base (emisividad), es independiente de la densidad relativa de la espuma. Trabajos posteriores han demostrado que la transparencia de las paredes celulares debidas a sus reducidos espesores resulta en conductividades por radiación superiores a las predichas por la expresión anterior [5]. Para tener en cuenta el calor generado por la radiación transmitida a través de las celdas y aristas se introdujo el concepto de coeficiente de extinción,  $K_{e,\lambda}$ , definido como el recíproco del recorrido libre medio ( $l_{mf}$ ), esto es, la distancia que deben recorrer los fotones antes de ser absorbidos o difundidos por interacción con el sólido [1]. Experimentalmente el coeficiente de extinción puede ser determinado por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) midiendo para distintos espesores de espuma su transmisividad y aplicando directamente la ley de Lambert-Beer. Además se consideran diversas longitudes de onda para cubrir todo el rango de energía radiante emitida [6]. En la siguiente figura se presenta un esquema con la determinación experimental de  $K_{e,\lambda}$ .

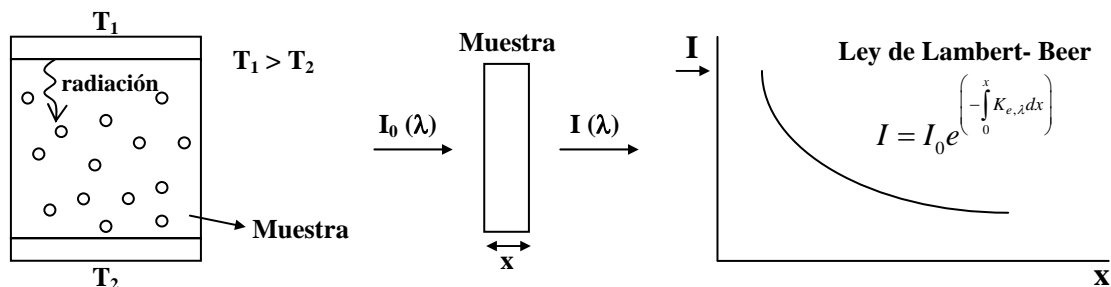


Figura 4.2.3. Esquema con la determinación experimental del coeficiente de extinción  $K_{e,\lambda}$  mediante FT-IR.

Considerando la transmisión de calor por radiación como un proceso de difusión en que el flujo es proporcional a la emisividad del cuerpo negro, se llega a la llamada ecuación de Rosseland [7]:

$$\lambda_r = \frac{16}{3K_{e,\lambda}} \sigma T^3 \tag{4.2.4}$$

En el caso de que la muestra sea homogénea, el coeficiente de extinción deja de depender del espesor de la muestra ( $x$ ), por lo que:

$$K_{e,\lambda} = \left[ -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \right] \frac{1}{x} \quad (4.2.5)$$

Y, por tanto, el término de radiación puede ser estimado empleando la siguiente expresión:

$$\lambda_r = -\frac{16x}{3\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)} \sigma T^3 \quad (4.2.6)$$

Otros modelos estiman el término de radiación considerando la fracción de radiación transmitida y reflejada en las paredes celulares [8-12]. A título de ejemplo, el modelo de Williams y Aldao [10], presentado de forma resumida en la fig. 4.2.4 y que se ha demostrado ser el más adecuado para describir las propiedades de espumas poliolefínicas de PE de baja densidad [13-14], considera una geometría de placas paralelas dispuestas perpendicularmente a la dirección de flujo de calor.

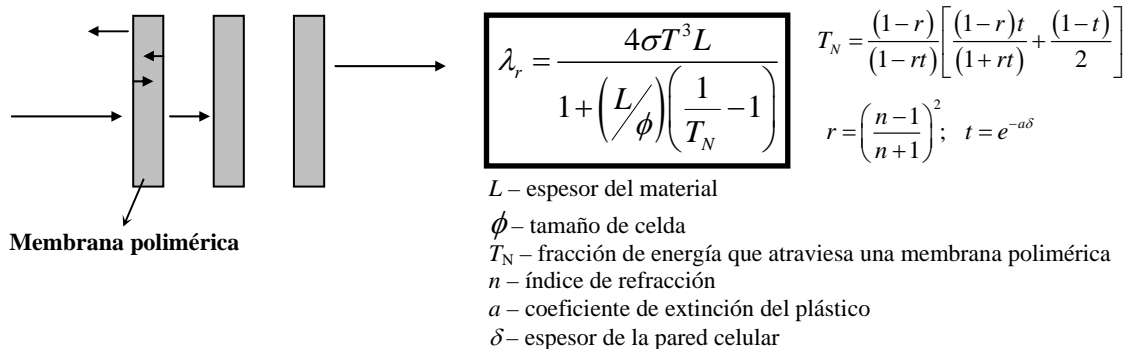


Figura 4.2.4. Modelo de Williams y Aldao para la determinación de la conductividad térmica por radiación ( $\lambda_r$ ).

En todo caso, y aunque sean varios los modelos empleados para estimar el término de radiación, la gran mayoría tienen en común la dependencia de  $\lambda_r$  con el tamaño de celda, temperatura y las propiedades ópticas del polímero base. Sin embargo, otras características como la anisotropía celular pueden afectar de forma considerable la radiación, siendo que celdas de pequeño diámetro y alargadas en la dirección

perpendicular a la de flujo de calor reducen el término de radiación y por tanto la conductividad térmica de las espumas (fig. 4.2.5).

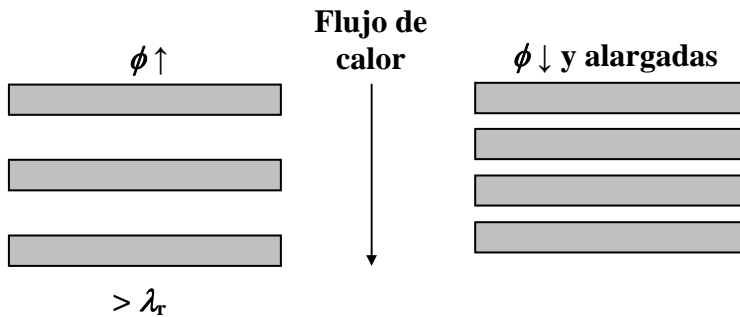


Figura 4.2.5. Efecto de la anisotropía celular y tamaño de celda ( $\phi$ ) en el término de radiación.

En la siguiente expresión se incorpora de una forma relativamente sencilla la anisotropía geométrica asociada a la estructura celular de la espuma (admitiendo una estructura celular simplificada de tipo cúbico con una anisotropía geométrica de celdas dada por  $AR$  - véase fig. 4.2.6) y el término de radiación, estimando por el principio de superposición la conductividad térmica de la espuma considerando aditivos los términos de conducción a través del gas (1) y sólido (2), así como el término de radiación por una aproximación de la radiación por difusión de tipo Rosseland (3):

$$\lambda_{\text{espuma}} = \underbrace{\lambda_{\text{gas}} V_{\text{gas}}}_{\textcircled{1}} + \underbrace{\lambda_{\text{sol}} \frac{V_{\text{sol}}}{3} \left[ f_s \sqrt{1/AR} + 2(1-f_s) \left( \frac{1}{AR} \right)^{1/4} \right]}_{\textcircled{2}} + \underbrace{\frac{16}{3K_{e,\lambda}} \sigma T^3}_{\textcircled{3}} \quad (4.2.7)$$

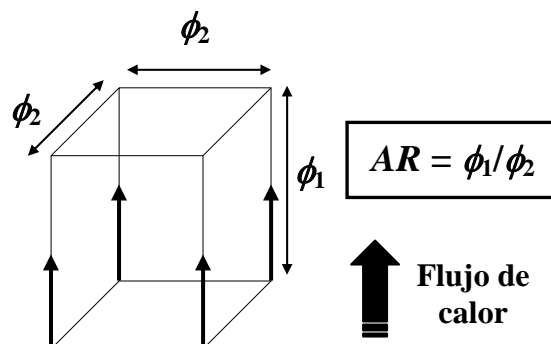


Figura 4.2.6. Esquema simplificado del proceso de transferencia de calor en una celda para una geometría cúbica alargada en la dirección del flujo de calor.

#### 4.2.1.3. *El concepto de tortuosidad.*

La tortuosidad, normalmente designada por la letra griega  $\tau$ , entendida como el cociente entre la longitud del camino real de recorrido del flujo de calor entre dos puntos y la longitud de la línea recta que une esos dos puntos [15], es en ocasiones empleada para describir la complejidad asociada a procesos de difusión como la conducción térmica en medios porosos. En particular, es un parámetro que tiene en cuenta el camino tortuoso de material sólido existente en los materiales celulares debido a la presencia de una segunda fase gaseosa dispersa, y que puede ser estimado considerando la fracción de gas (densidad relativa), junto con parámetros de la estructura celular, como el tamaño, forma y geometría de las celdas o el grado de anisotropía. Este camino tortuoso está directamente relacionado por ejemplo con las propiedades de transporte del material, como las conductividades eléctrica y térmica y, por tanto, ha despertado considerable interés en los últimos años como posible parámetro que tiene en cuenta la complejidad de la estructura celular del material para modelizar el comportamiento de las propiedades de transporte de materiales multifásicos como las espumas poliméricas.

Así, se ha encontrado que la tortuosidad aplicada a procesos de difusión de gases en polímeros semicristalinos es proporcional a la fracción volumétrica de fase amorfa, pudiendo ser estimada a partir de la siguiente expresión [16,17]:

$$\tau = (1 - V_c)^n, \quad (4.2.8)$$

donde  $V_c$  es la fracción volumétrica de la fase cristalina y  $n$  es un exponente que depende del gas difundido, tomando valores cercanos a 1 para gases como el helio, oxígeno, argón, dióxido de carbono, nitrógeno y metano y valores tan elevados como 1.88 para otros sistemas polímero-gas [16].

Haciendo una analogía entre el proceso de difusión de un gas en un polímero semicristalino, en que los cristales actúan como zonas de impedimento de difusión del gas, y el proceso de flujo de calor por conducción a través de la fracción de sólido en una espuma (proceso difusivo), en que las celdas actuarían como zonas limitantes de la conducción (véase fig. 4.2.7), se puede tratar de incorporar el concepto de tortuosidad u otros análogos a los modelos de predicción de la conductividad térmica de materiales celulares.

A lo largo de esta sección y de las siguientes y siempre que se considere el análisis de la conductividad térmica de las diversas espumas de PP se tratará de incorporar a los modelos de predicción de la conductividad térmica un parámetro,  $\xi$ , directamente relacionado con la tortuosidad del sistema.

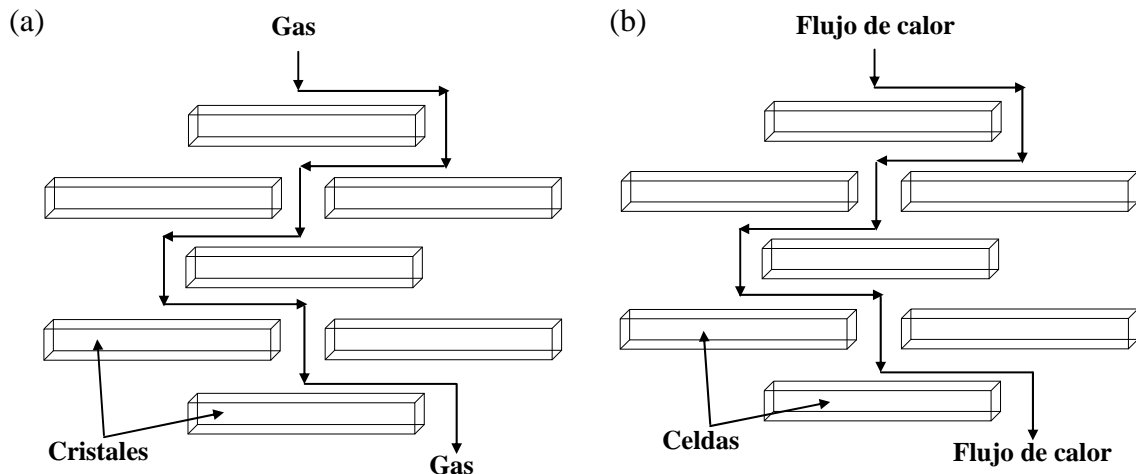


Figura 4.2.7. Analogía entre el concepto de tortuosidad aplicado al (a) proceso de difusión de un gas en un polímero semicristalino (adaptado de [18]) y al (b) proceso de transferencia de calor por conducción a través del sólido en una espuma polimérica.

#### 4.2.2. Resumen de los trabajos y conclusiones.

En la publicación referida anteriormente e incluida en la sección 4.3, *Study of the cellular structure heterogeneity and anisotropy of polypropylene and polypropylene nanocomposite foams*, se considera el estudio del proceso de espumación química por compresión y caracterización preliminar de las espumas de PP con y sin montmorillonita (MMT), con especial énfasis en la estructura celular resultante en función de la densidad relativa. Con esta publicación se pretende tener una primera idea de la influencia de los principales parámetros del proceso de espumación por compresión en una etapa, en particular de la temperatura y tiempo de espumación, así como del empleo de diferentes cantidades de agente espumante químico, azodicarbonamida (ADC), 1.5 y 3.5 phr, en el comportamiento de espumación y estructura celular final de las espumas de PP. Una comparativa entre el comportamiento de espumación y estructura celular de estas espumas con las respectivas incorporando MMT será considerada en la siguiente sección de resultados.

La combinación de las características reológicas de la matriz polimérica y cantidad de agente espumante, junto con los parámetros de espumación, en particular la temperatura y tiempos de espumación, resultó en una ventana óptima de espumación para la obtención de espumas rígidas de PP de celda cerrada de densidad media-alta ( $2.2 < ER < 4.0$ ). Sin embargo, y debido a las condiciones del proceso de espumación, tanto tiempos cortos como tiempos muy largos resultaron en grados de expansión reducidos, debido en el primer caso a un exceso de rigidez de la matriz polimérica, limitando la expansión del material, y a la degradación termo-oxidativa y por ende coalescencia y colapso celular en el segundo. Estos efectos se vieron amplificadas al incrementar la cantidad de ADC, la expansión resultando más explosiva por liberación de la presión y por tanto la estructura celular final más sensible a la resistencia en fundido de la matriz polimérica. Para tiempos largos y porcentajes elevados de espumante se observa una estructura celular donde predominan las celdas achatadas (tamaño de celda superior en la dirección lateral que en la dirección vertical de crecimiento de la espuma y por ello valores del grado de anisotropía,  $AR$ , inferiores a la unidad), asociada al ya referido colapso celular por insuficiente resistencia en fundido del material. En la siguiente sección se demostrará cómo la incorporación y dispersión de partículas laminares nanométricas de montmorillonita limita este problema, extendiendo la ventana de espumación.

En todo caso, y dentro de un rango de variables de proceso (ventana de espumación) que aún no siendo tan amplio como en el caso de los materiales con MMT, se pueden conseguir espumas isotrópicas de PP de densidad media-alta y con grados de expansión de alrededor de 4 que se acercan a los valores teóricos basados en la cantidad de ADC, demostrando la eficacia de la matriz polimérica, especialmente pensada para aplicaciones de espumación por incorporación de una fracción de un PP de alta resistencia en fundido.

En la publicación titulada *Heat transfer in polypropylene-based foams produced using different foaming processes*, **Advanced Engineering Materials**, Vol. 11, 811-817, 2009, se considera la caracterización de las propiedades térmicas de las espumas de PP moldeadas por compresión, en particular la conductividad térmica, considerando la influencia tanto de la densidad relativa de la espuma como de su estructura celular

(tamaño de celda y anisotropía celular), comparando con otras espumas en base PP preparadas por otros procesos de espumación, tanto químicos (extrusión e inyección) como físicos (extrusión y disolución de gas en estado sólido). Además se consideran distintos modelos teóricos para la predicción de la conductividad térmica en función de la densidad relativa y de parámetros de caracterización celular relacionados con la tortuosidad del sistema. En secciones posteriores, en que se hace el mismo tipo de análisis de la conductividad térmica en espumas de PP con refuerzos nanométricos (montmorillonita y nanofibras de carbono) y micrométricos (hidróxido de magnesio), se considera igualmente la importancia de la matriz sólida en la conductividad térmica final de la espuma y posibilidad de regular la misma en base al tipo de refuerzo incorporado.

Aunque se observaron diferencias entre las espumas producidas empleando diferentes procesos de espumación, la conductividad térmica depende sobre todo de la densidad relativa de la espuma, siendo que valores superiores de esta resultan en conductividades térmicas más elevadas (influencia del mecanismo de conducción en el sólido, que presenta una conductividad térmica  $\approx 10$  veces superior a la del gas).

Fue posible discernir entre dos comportamientos distintos de la conductividad térmica con la densidad relativa en función del valor de esta última, la frontera encontrándose en torno a un valor de 0.2. En la fig. 4.2.8 se presentan los valores de la conductividad normalizada con la conductividad del sólido respectivo frente a la densidad relativa para todas las espumas presentadas en la publicación. Así, y para densidades relativas superiores a 0.2 (espumas de densidad media alta,  $\rho > 180 \text{ kg/m}^3$ ), el proceso de espumación apenas afecta al valor absoluto de la conductividad térmica del material (poca influencia de la estructura celular), siendo su valor regulado por la densidad relativa de la espuma (fracción volumétrica de sólido). El sencillo modelo de la regla de las mezclas basado en la conductividad del sólido y del gas y sus respectivas fracciones volumétricas permite estimar de forma adecuada los valores de conductividad en este rango.

Para densidades relativas inferiores a 0.2 todos los modelos propuestos, entre los que se incluye la regla de las mezclas, estiman a la baja la conductividad térmica, al no considerar la componente de radiación, importante para densidades relativas reducidas. Como sería expectable, el efecto de la estructura celular y por ende del proceso de



espumación es más importante en este rango, al presentar los materiales más de un 80% en volumen de gas. Así, y para densidades relativas similares, las espumas con celdas más grandes y orientadas en la dirección de aplicación del flujo de calor, como las espumas con una estructura de tipo “nido de abeja” obtenidas por disolución de CO<sub>2</sub>, presentan superiores conductividades (véase la diferencia existente entre las espumas obtenidas por disolución de CO<sub>2</sub> y las espumas extruídas, ambas indicadas con un círculo rojo en la fig. 4.2.8).

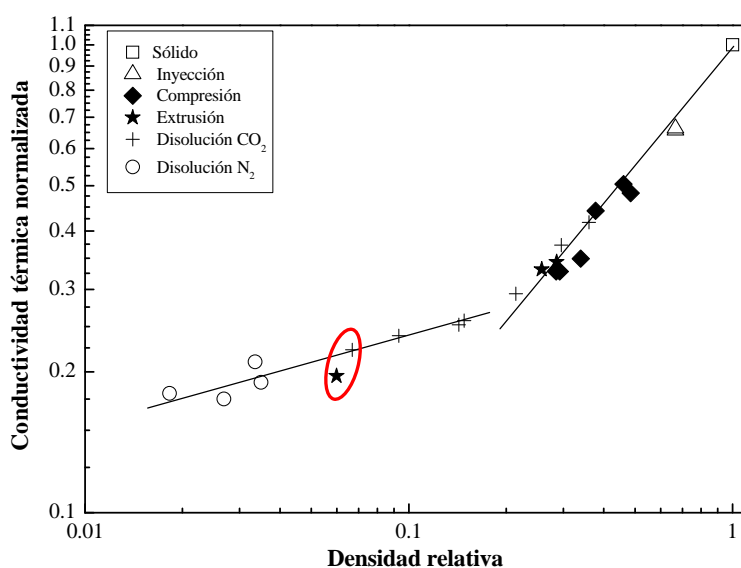


Figura 4.2.8. Conductividad térmica normalizada frente a la densidad relativa para las espumas de PP.

Analizada la influencia del proceso de espumación y de la cantidad de azodicarbonamida en el caso de los materiales espumados químicamente en la estructura celular de las espumas y cómo esta puede influir en las propiedades de transporte térmico, se ha considerado en la publicación titulada *Study of the influence of the pressure drop rate on the foaming behaviour and dynamic-mechanical properties of CO<sub>2</sub> dissolution microcellular polypropylene foams*, aceptada para publicación en la revista **Journal of Cellular Plastics**, la preparación y caracterización de espumas con una estructura celular caracterizada por sus tamaños de celda micrométricos e isotropía celular, conocidas comúnmente como espumas microcelulares. Para el efecto se empleó un proceso de espumación por disolución de CO<sub>2</sub> a elevada

presión designado *pressure-quench*, esto es, controlando la espumación por la caída de presión y respectiva velocidad (para más detalles sobre este proceso consultar la sección 2.4.2), analizándose la influencia de la caída de presión aplicada durante el proceso en la estructura celular final de las espumas y propiedades mecánico-dinámicas.

Entre los principales resultados destacan que el proceso de espumación usado, basado en el control de la expansión del material por caída brusca de presión y regulación de presiones residuales, resultó efectivo a la hora de producir espumas microcelulares isotrópicas de PP de celda cerrada, el tamaño de celda resultando prácticamente independiente del rango de caída de presiones (entre 40 y 110 bar), con valores entre 60 y 110  $\mu\text{m}$  para un rango de grados de expansión comprendido entre 1.4 y 3.0.

El análisis mecánico-dinámico de estos materiales resultó en espumas con propiedades mecánicas específicas comparables a las del respectivo material sólido. Asimismo, y debido a su particular estructura microcelular de celda cerrada, fue posible encontrar una correlación simple entre el grado de expansión final de la espuma y el principal parámetro de espumación, la caída de presión, todo esto manteniendo una estructura isotrópica con tamaños de celda en el rango micrométrico.

Aunque se obtuvieron valores superiores a la unidad para el exponente  $n$  de relación entre el módulo de almacenamiento del sólido y el de la espuma en función de la densidad relativa (relación de escala – véase sección 1.3 del capítulo 1), fue posible establecer una ventana óptima de espumación de cara a obtener espumas microcelulares con propiedades mecánicas específicas comparables a las del sólido de partida.

En las subsiguientes secciones de resultados, en particular las dedicadas a las diversas espumas preparadas a partir de compuestos y nanocompuestos de PP, se verá como el paso siguiente a este estudio inicial de la influencia del proceso y de la estructura celular final en las propiedades de las espumas consistirá en regular y si cabe extender aún más las propiedades de los mismos por incorporación de diferentes tipos de segundas fases inorgánicas.



### 4.2.3. Artículos publicados.

#### 4.2.3.1. Heat transfer in polypropylene-based foams produced using different foaming processes.

ADVANCED  
ENGINEERING  
MATERIALS

COMMUNICATION

DOI: 10.1002/adem.200900129

## Heat Transfer in Polypropylene-Based Foams Produced Using Different Foaming Processes\*\*

By Marcelo Antunes,\* José Ignacio Velasco, Vera Realinho, Antonio B. Martínez, Miguel-Ángel Rodríguez-Pérez and José Antonio de Saja

It is well known that the thermal conductivity of cellular materials is a strong function of density and structure. Characteristics such as the average cell size and cell anisotropy, density distribution, etc., have a significant influence on the heat transfer mechanisms and, as a consequence, on the values of the thermal properties. Polypropylene (PP) foams are commercially produced using one of the following four processes:<sup>[1]</sup> 1) direct extrusion, where a foam is directly obtained by decompressing at the exit of an extrusion die, normally using a physical blowing agent (PBA) such as CO<sub>2</sub> or *n*-butane.<sup>[2]</sup> A cast-sheet extrusion process combined with the later expansion of the extruded sheet by thermal decomposition of a chemical blowing agent (CBA) in specially designed ovens may also be used, resulting in foams with slightly different cell structures and densities, and, thus, different properties.<sup>[3]</sup> 2) Injection moulding, where polymer expansion is carefully adjusted by controlling CBA thermal decomposition inside a closed injection mould. 3) Compression molding, where the material is foamed inside a hot-plate press or modified oven by simultaneously applying temperature and pressure in order to gradually crosslink, where required, and foam the material.<sup>[4]</sup> This third type of polyolefin foam is usually obtained using exothermic CBAs, such as azodicarbonamide (ADC). 4) Batch foaming, where the material is foamed inside an autoclave reactor by a high-pressure gas dissolution process.<sup>[5]</sup> These foaming processes, each with its own particularities, can be used to obtain a wide range of polyolefin-based foams, with densities from as low as 20 kg m<sup>-3</sup> to 400–600 kg m<sup>-3</sup> in high-density

foams, different cell structures from open-cell foams with improved acoustic absorption to closed-cell ones for structural applications, etc.

Generally speaking, foams produced using the compression-molding technique show a small average cell size and a cellular structure that changes along the block thickness, with the cells being smaller close to the surface.<sup>[6]</sup> As with oven-expanded cast-sheet extruded or injection-molded foams, these foams have solid residues from the thermal decomposition of CBA. Foams produced by extrusion using a PBA, such as CO<sub>2</sub>, although free of the solid residues inherent to CBA decomposition, tend to show a rather anisotropic cell structure, the cells being elongated in the extrusion flow direction.<sup>[7]</sup> In contrast, foams produced from a high-pressure gas dissolution process typically have a homogeneous cell structure with isotropic cells, their geometry varying from spherical to polygonal depending on the final degree of expansion.<sup>[8]</sup>

Previous works on PP foamed using an extrusion process and different nucleating and blowing agents focused on the cell-nucleating behavior and final cell density.<sup>[9,10]</sup> The volume-expansion behavior and final foam density have also been extensively studied,<sup>[11,12]</sup> as well as the effect of cell nucleation on the cell-growth behavior, particularly heterogeneous nucleation using talc.<sup>[13]</sup> The fundamental expansion mechanisms of gas loss and melt stiffening for PP foam processing have also been identified.<sup>[14]</sup> Regarding the study of the thermal conductivity of polyolefin-based foams measured by transient methods such as the transient plane source (TPS) method, a couple of works have focused on the possibility of using it as a technique for measuring the thermal conductivity in closed-cell low-density polyethylene (LDPE) foams.<sup>[15,16]</sup>

In this paper, several PP-based foams, produced from four different foaming processes using chemical or physical blowing agents and with densities ranging from 20 to 610 kg m<sup>-3</sup> are studied and compared, focusing on how their different degrees of expansion and cellular structures, characterized in terms of the open-cell content, average cell size and cell anisotropy, among others, may affect their thermal behavior and thermal conductivities, and particularly how the relative density alters the theoretical model used for characterizing the thermal conductivity.

#### The Transient Plane Source (TPS) Method

The TPS method is a transitory method that allows determination of the thermal conductivity of samples over

[\*] Prof. M. Antunes, Prof. J. I. Velasco, Prof. V. Realinho, Prof. A. B. Martínez  
Centre Calalà del Plàstic, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica  
Universitat Politècnica de Catalunya, C/Colom 114, E-08222, Terrassa, Barcelona (Spain)  
E-mail: marcelo.antunes@upc.edu  
Prof. M.-A. Rodríguez-Pérez, Prof. J. A. de Saja  
Cellular Materials Group (CellMat), Condensed Matter Physics Department  
University of Valladolid, 47011 Valladolid (Spain)

[\*\*] Financial assistance from the Spanish Ministry of Science and Education (nos. MAT2007-62956, MAT-2006-11614-C03-01), the Junta of Castile and Leon (no. VA047A07) and the FEDER program is gratefully acknowledged.

a very wide range (0.02–200 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). It is based on the analysis of the transient term within the heat conduction equation that relates change in temperature to time. It has been proved that this method can be used to measure the properties of small samples and/or inhomogeneous materials (with a non-constant density distribution) by carrying out local measurements that mask out the density distribution.<sup>[17]</sup> Nevertheless, the measurement can be local or bulk according to the experimental parameters.<sup>[18]</sup> By using this technique combined with the computed tomography, different types of cellular materials have been analyzed in recent years, from polymer to metal foams.<sup>[15,19,20]</sup>

The transient source element is a round planar heat source, working simultaneously as heating device and temperature sensor. This element consists of an electrical conducting pattern of thin nickel foil (10 μm thick) in the form of a double spiral (see Fig. 1a), embedded between two insulating layers (each 70 μm thick) made of Kapton. The heating element is placed in contact with two samples surfaces as depicted in Figure 1b. Two samples of similar characteristics are preferable for this purpose.

To perform the experiment, a constant electric power is supplied to the hot-disk sensor during a selectable time  $t$ . The increase in temperature  $\Delta T(t)$  can be related to the variation in the sensor resistance  $R(t)$  by the equation:

$$R(t) = R_0[1 + \alpha\Delta T(t)] \quad (1)$$

Where  $R_0$  is the initial resistance (at  $t=0$ ) and  $\alpha$  is the temperature coefficient of resistance of the nickel foil.

Assuming an infinite sample and a 2D source consisting of concentric heating rings situated in a plane (see Fig. 1b), the temperature rise at a particular point and time can be calculated by solving the equation for heat conduction.<sup>[21,22]</sup> In the case of TPS sensor geometry, the heat source is assumed to be a series of rings disposed as described above and, therefore, the spatial average  $\overline{\Delta T(\tau)}$  can be obtained using the following equation:

$$\overline{\Delta T(\tau)} = P_0(\pi^{3/2}a \cdot \lambda)^{-1}D(\tau) \quad (2)$$

Where  $P_0$  is a Bessel function,  $D(\tau)$  is a geometric function characteristic of the number  $n$  of concentric rings, and  $\overline{\Delta T(\tau)}$  is the temperature increase of the sensor expressed in terms of

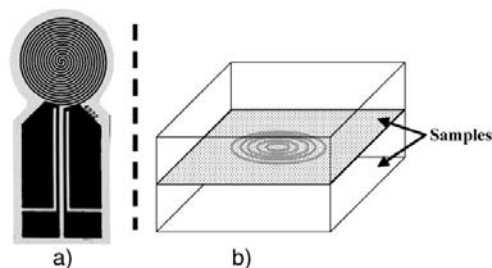


Fig. 1. Schematics of the a) transient plane source element and b) experimental set-up.

only one variable,  $\tau$ , defined as:

$$\tau = (t/\theta)^{1/2}; \theta = a^2/k \quad (3)$$

Where  $t$  is the measurement time from the start of the transient heating,  $\theta$  is the characteristic time, which depends both on sensor and sample parameters,  $a$  is the sensor radius and  $k$  is the thermal diffusivity of the sample.

The thermal conductivity can be obtained by fitting the experimental data to the straight line given by Equation (2) and the thermal diffusivity is calculated from Equation (3), taking into account the  $\tau$  value determined in the previous fit.

### Experimental

#### Materials and Compounding

A PP-based matrix was used for all the materials. Specifically a high-melt-strength grade (PP-HMS) with the commercial name Daploy WB130HMS (50.0 phr), manufactured by Borealis, and an extrusion-grade PP, Isplen 050 G1E (50.0 phr), manufactured by Repsol, were melt-compounded using a co-rotating twin-screw extruder (Collin Kneuter 25X36D). In the case of the CO<sub>2</sub> dissolution foams, a recycled PP (50.0 phr) was used instead of Isplen 050 G1E. Also, for the chemically foamed materials, ADC was added in situ in the form of powder in different amounts, depending on the desired final foam density. At the exit of the die, all the extrudates were water-cooled and pelletized.

#### Foaming Process

In order to compare the thermal conductivities of the different foamed materials with the unfoamed ones, cubic samples of the latter, with sides of approximately 34 mm, were directly cut from compression-molded discs (8.5 mm thick and 74 mm diameter), prepared in a hot-plate press (IQA-P-LAP PL-15) from the pelletized extrudates.

Four different foaming processes were considered: extrusion, injection molding, compression molding and batch foaming using gas dissolution.

Three different extrusion-produced foams were characterized, with densities ranging from 0.055 to 0.262 g cm<sup>-3</sup>. In the case of the materials referred to as PPEX-3 and PPEX-1, a PBA was used as blowing agent, the nature of which affecting the final foam density. These foams were obtained from directly placing the previously twin-screw extrusion-compounded pellets in the feeder of a foaming extruder, designed to allow the introduction of PBAs, such as CO<sub>2</sub> or *n*-butane, through the barrel without polymer escape. The PBA mixes with the melt polymer inside the extruder, the steady increase in pressure inside the machine promoting the expansion of the polymer/gas blend by decompression at the exit of the extrusion die. Due to the rather high temperatures required, foams produced using this process tend to have big cells, the final density depending mainly on the type and amount of PBA used.

In the case of PPEX-2 (0.236 g cm<sup>-3</sup>), the foam was produced by a cast-extrusion process combined with the



later free expansion of the sheet inside an oven by promoting the thermal decomposition of ADC.

A high-density injection-molded foam ( $0.610 \text{ g cm}^{-3}$ ) was also considered. In this process, the extrusion-compounded pelletized material containing ADC was placed in the feeder of an injection molding machine. Control of both the temperatures and the injection pressures allows careful regulation of the decomposition of ADC and, thus, the expansion of the material, cooled by direct contact with the walls of the closed mold.

The third type of foaming process considered was compression molding using ADC as blowing agent. Due to the fact that the process is done in a hot-plate press (IQAP-LAP PL-15), previously to its foaming the pelletized material had to be compression-molded into discs, using the same process as with the unfoamed discs. These discs were heated at  $180^\circ\text{C}$  applying a pressure of 40 bar and varying the foaming time from 15 to 20 min. This process allows control of both the nucleation of the gas bubbles and their growth by varying the foaming time, resulting in different foaming agent gas yields, and allowing cell growth by decompression.<sup>[23,24]</sup>

Finally, several foams prepared by a batch-foaming process using a gas dissolution process with  $\text{CO}_2$  as PBA were analyzed. Rather than mixing the gas with the polymer in the melt, batch-expanded foams were obtained by saturating compression-molded PP discs with  $\text{CO}_2$  in a high-pressure chamber, the saturated sample being foamed by a sudden pressure drop ( $\Delta P$ ) and/or temperature increase. Pressurized at 160 bar and  $155^\circ\text{C}$  for 30 min, the  $\text{CO}_2$  saturated discs were cooled to  $135^\circ\text{C}$  and foamed by sudden decompression from 140 bar to a range of residual pressures varying from 30 to 100 bar, i.e., applying a  $\Delta P$  of 40 to 110 bar.

#### Testing Procedure

The density of the solid discs and of the extrusion-produced, injection-molded, compression-molded and gas-dissolution foams was measured according to standard procedures (ISO-845).

In order to obtain the open-cell content of each specimen expressed as the percentage of the calculated volume ( $O_v$ ), both the geometric volume ( $V$ ) and the displacement volume ( $V_p$ ) of each foamed sample were determined, the later by means of an air pycnometer. The open-cell content was determined as follows:

$$O_v(\%) = \frac{V - V_p - V_s}{V} \times 100 \quad (4)$$

Where  $V_s$  takes into account the volume occupied by the surface cells opened during specimen preparation. All open-cell content and correction calculation procedures are described in ISO-4590.

The cellular structure of the foams was observed using a Jeol JSM-5610 scanning electron microscope (SEM). Samples were fractured at low temperature and made conductive by sputtering deposition of a thin layer of gold. Low-magnification micrographs were analyzed using the intercept

counting method,<sup>[25]</sup> in order to obtain both the average cell size ( $\phi$ ) as well as cell density. Considering that in this study several foaming processes were considered, each with its particularities, two different cell sizes were determined from cellular structure analysis:  $\phi_{VD}$ , with VD stating for vertical direction, in this case being the cell size in the preferential direction of foaming, and  $\phi_{WD}$ , being the cell size measured perpendicularly to the previously stated direction (width direction). The aspect ratio (AR), defined as the ratio between the highest ( $\phi_{VD}$ ) and smallest ( $\phi_{WD}$ ) characteristic cell sizes, was assessed for the different foams using a representative cell population.

A commercial thermal constant analyzer (model Hot Disk) based on the TPS method was used to measure the effective thermal conductivity ( $\lambda$ ). Experiments were performed with a sensor radius of 3.2 mm. The power output and measured time were selected according to each sample thermal characteristics and varied between 0.005–0.015 W and 15–80 s, respectively. Experiments were carried out at room temperature.

Five repeated experiments were performed for each experimental set-up. The calculations of the thermal properties were performed according to equations reported elsewhere,<sup>[21,22]</sup> using the Hot Disk software v.5.6, which computes the equation in an external processor. The values reported in this work are the average of these five experiments.

#### Results and Discussion

##### Foaming Behavior

The expansion ratio (ER) and open-cell content ( $O_v$ ) are presented in Table 1 together with the cellular structure characterization results, except for the nitrogen dissolution foams. Cellular structure parameters of the compression-molded foams were obtained as the average of several SEM micrographs of two different samples foamed using the same foaming parameters.

As can be seen, extrusion is a process that allows a wide range of foam densities (from 0.262 to as low as  $0.055 \text{ g cm}^{-3}$ ; i.e., expansion ratios of 3.5 to 17), mainly by varying the amount of PBA used, the foams being inherently of the closed-cell type. On the contrary, injection-molded foams, such as the one considered here, although closed-cell in nature, are rather limited to high density values (expansion ratios of 1.5–2), thus reducing their applicability to structural applications. Foams produced using CBA thermal decomposition by compression molding, although limited when compared to some of the extrusion-produced ones due to the solid residues generated during CBA decomposition, may show a wide range of densities and cellular structures, from inherently closed-cell ones, such as the ones analyzed here, to open-celled. The carbon dioxide dissolution foams analyzed in this study present a very wide range of expansion ratios and open cell contents, from relatively low ER values of 3–4 and somewhat closed-cell structures, to ER values as high as 15 for foams that are totally open-celled; these variations were achieved by simply varying the applied gas pressure drop.

Table 1. Cellular structure characterization results.

Material code	Foaming process	Foam density [g cm <sup>-3</sup> ]	ER <sup>[a]</sup>	O <sub>v</sub> [%]	ϕ <sub>VD</sub> [μm]	ϕ <sub>WD</sub> [μm]	AR <sup>[b]</sup>	Cell density [cells cm <sup>-3</sup> ]
PPEX-1	Extrusion	0.262 ± 0.008	3.49	8.4 ± 0.7	928.3 ± 12.4	666.2 ± 23.5	1.39	2.195 × 10 <sup>3</sup>
PPEX-2		0.236 ± 0.012	3.88	17.0 ± 0.5	1084.4 ± 16.8	714.1 ± 39.3	1.52	2.183 × 10 <sup>3</sup>
PPEX-3		0.055 ± 0.003	16.71	3.0 ± 0.3	1899.5 ± 57.0	1310.2 ± 39.3	1.45	1.246 × 10 <sup>3</sup>
PPInj	Injection	0.610 ± 0.004	1.50	5.9 ± 0.3	219.0 ± 6.6	223.8 ± 9.0	0.98	5.106 × 10 <sup>4</sup>
PPCom		Compression molding	0.444 ± 0.013	2.06	0.0 ± 0.9	186.6 ± 9.3	194.3 ± 9.7	0.96
	0.422 ± 0.012		2.17					
	0.346 ± 0.018		2.65	4.7 ± 2.8	194.4 ± 6.6	174.5 ± 1.0	1.11	4.709 × 10 <sup>4</sup>
	0.311 ± 0.009		2.94					
	0.268 ± 0.006		3.42	12.4 ± 3.8	242.5 ± 14.3	239.3 ± 1.7	1.01	3.417 × 10 <sup>4</sup>
PPAut	CO <sub>2</sub> dissolution	0.261 ± 0.013	3.51					
		0.318 ± 0.010	2.78	44.9 ± 1.8	110.1 ± 5.5	98.8 ± 4.9	1.11	1.867 × 10 <sup>5</sup>
		0.261 ± 0.013	3.39	45.0 ± 2.3	140.6 ± 2.8	102.7 ± 3.1	1.37	1.430 × 10 <sup>5</sup>
		0.189 ± 0.013	4.66	67.2 ± 1.3	392.5 ± 19.6	152.9 ± 7.8	2.57	HC <sup>[c]</sup>
		0.131 ± 0.007	6.75	80.3 ± 5.6	2439.3 ± 48.8	854.5 ± 8.5	2.85	HC <sup>[c]</sup>
		0.126 ± 0.009	6.99	75.0 ± 3.8	2574.5 ± 38.6	896.9 ± 9.0	2.87	HC <sup>[c]</sup>
		0.082 ± 0.008	10.73	90.0 ± 3.0	9200.5 ± 100.5	985.2 ± 21.3	9.34	HC <sup>[c]</sup>
0.059 ± 0.006	14.97	96.6 ± 2.9	9308.5 ± 186.2	991.5 ± 29.7	9.39	HC <sup>[c]</sup>		

[a] ER: expansion ratio.  
 [b] AR: aspect ratio.  
 [c] HC: honeycomb-like cell structure.

Cellular Structure

The cellular structure characterization results, particularly values of the average cell size on both directions of foaming (ϕ<sub>VD</sub> and ϕ<sub>WD</sub>), cell density and aspect ratio (AR), are presented in Table 1 for all the thermal conductivity analyzed foams, except for the nitrogen dissolution foams.

SEM pictures of some of the cell-characterized foams shown in Table 1 are presented in Figure 2. Extrusion-produced foams tend to show a rather high average cell size (>700 μm), including those with densities higher than 0.2 g cm<sup>-3</sup> (Fig. 2b), the cells being elongated in the extrusion flow direction, explaining the considerably higher ϕ<sub>VD</sub> values when

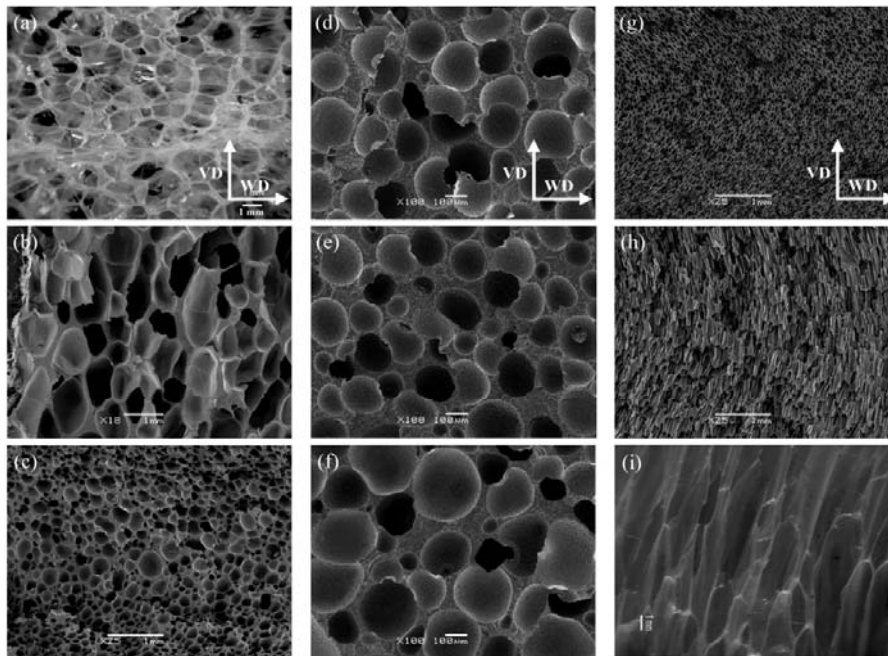


Fig. 2. SEM pictures of several of the foamed samples - Extrusion-produced: a) PPEX-3, b) PPEX-1; c) injection-moulded; compression-moulded: d) 15 min, e) 18 min and f) 20 min; and CO<sub>2</sub> dissolution: g) ΔP = 110 bar, h) ΔP = 120 bar and i) ΔP = 140 bar. VD: Vertical direction of foaming; WD: Width direction.

Table 2. Thermal conductivities obtained using the TPS method.

Sample Group	$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	$\lambda$ [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
Solid sheet	0.916	0.276
	0.883 <sup>[a]</sup>	0.266 <sup>[a]</sup>
Extrusion	0.262	0.095
	0.236	0.091
	0.055	0.054
Injection	0.610	0.181
	0.610	0.183
Compression molding	0.444	0.133
	0.422	0.139
	0.346	0.122
	0.311	0.096
	0.268	0.091
CO <sub>2</sub> dissolution foams	0.261	0.090
	0.318	0.111
	0.261	0.099
	0.189	0.078
	0.131	0.068
	0.126	0.067
	0.082	0.064
N <sub>2</sub> dissolution foams	0.059	0.059
	0.032	0.041
	0.031	0.044
	0.025	0.037
	0.017	0.037

[a] Solid reference material for CO<sub>2</sub> dissolution specimens

compared to  $\phi_{WD}$ . Injection-molded foams, due to their extremely high density (0.610 g cm<sup>-3</sup>), show a small cell size ( $\approx 220 \mu\text{m}$ ), their main characteristic being the fact that the cells, which are much more isotropic than the ones observed for the extrusion-produced foams, get smaller closer to the skin (Fig. 2c). Compression-molded foams also showed a small cell size, comparable to that of the injection-molded ones, but with densities almost three times lower (Fig. 2d–f). Finally, CO<sub>2</sub> dissolution foams, depending on the applied pressure drop ( $\Delta P$ ), show, at the lowest values of  $\Delta P$ , very small cell sizes (around 120  $\mu\text{m}$ ) giving density values comparable to those of the compression-molded foams (Fig. 2g), and at high values of  $\Delta P$  ( $\geq 130$  bar) a honeycomb-like cell structure, increasingly induced with only small increases in pressure drop, as seen in Figure 2h and i.

#### Thermal Conductivity Measurements

The thermal conductivities and densities of the characterized samples are presented in Table 2. The standard deviation was lower than 5% for all the performed tests and both the density and the thermal conductivity have been normalized to those of the reference solid materials. The results for the different processing methods are plotted against the relative density in Figure 3. The data can be subdivided into two parts, as shown, in terms of the variation of thermal conductivity with relative density. The main heat transfer mechanisms for closed-cell cellular materials are conduction through the solid phase, conduction through the gas phase and radiation. It is well known that convection can be neglected for materials with cell sizes below approximately 3 mm.<sup>[26]</sup> For low relative

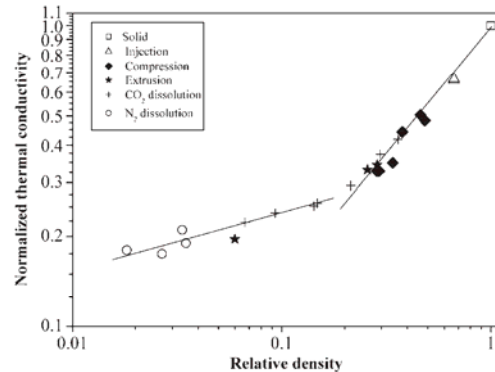


Fig. 3. Normalized thermal conductivity versus relative density for the studied samples.

densities, conduction through the gas phase and radiation play the key role, while for high relative densities the main contribution is due to the solid phase, the contributions of gas conduction and the radiation being negligible. For cellular materials in which the solid phase is polymeric in nature, with thermal conductivities ranging from 0.1 to 0.3 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, the transition limit seems to be obtained at a relative density of approximately 0.2.

In order to analyze the results in more detail, a first estimation of the conductivity values was obtained using the simple equation:

$$\lambda_{foam} = \lambda_g + \lambda_s = \lambda_{gas} V_{gas} + \xi \lambda_{sol} V_{sol} \quad (5)$$

Where  $\lambda_g$  is the thermal conductivity due to the conduction in the gas phase,  $\lambda_s$  is the solid phase conduction term,  $\lambda_{gas}$  is the conductivity of the gas filling the cells,  $\lambda_{sol}$  is the conductivity of the solid matrix,  $V_{gas}$  and  $V_{sol}$  are the volume fractions of gas and solid, respectively, and  $\xi$  is a parameter (with values between 0 and 1) that accounts for the tortuosity of the cellular structure.<sup>[26]</sup> If  $\xi$  is 1, the above shown equation would correspond to a simple mixture rule.

Figure 4 shows the experimental results plotted in combination with theoretical curves obtained using Equation (5) and values of  $\xi = 2/3$  and 1. As can be appreciated, a value of  $\xi = 2/3$ , commonly used to predict the properties of low density foams,<sup>[27]</sup> clearly underestimates the conductivity data. However, a value of  $\xi = 1$  fits with good accuracy the values of conductivity for the foams with relative densities higher than 0.2. This means that the mixtures rules can be used to predict the conductivity of high relative density foams.

Paying attention to the results for relative densities lower than 0.2, it can be seen that Equation (5) underestimates the conductivity data. The reason behind this is that for these densities the contribution of radiation [neglected in Eq. (5)] starts to play a role. The structural characteristics, such as cell size and foam thickness, and optical properties of the polymer phase have a strong influence in this density range.

Although a good agreement is observed in Figure 4 for  $\xi = 1$ , it is still interesting to compare the compliance of the



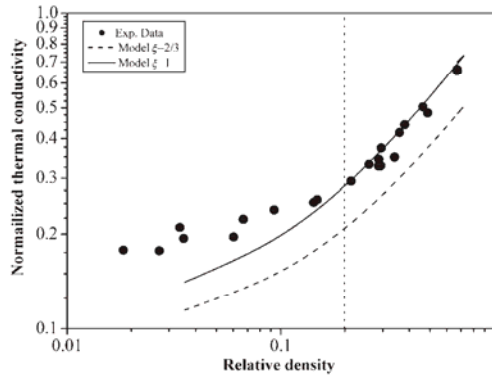


Fig. 4. Experimental data and estimation of the thermal conductivities using Eq. (5).

experimental data with other models used in literature. Since most of the samples produced had a relative density over 0.2, we will consider this range in which there is a minimum influence of the radiation term. The series, parallel,<sup>[28]</sup> Russell<sup>[27]</sup> and Maxwell<sup>[29]</sup> models are compared to the experimental data in Figure 5. The parallel, Russell and Maxwell models seem to accurately estimate the experimental data, whereas the series model does not offer a good prediction. Probably the parallel model (mixtures rule) is still the best theoretical approach to fit the results, although the Russell model also exhibits a good fit.

Slight differences between foams produced with different methods can be detected. For instance, for relative densities below 0.1 it can be observed that the foam produced by extrusion (PPEX-3,  $0.055 \text{ g cm}^{-3}$ ) has a lower conductivity than those produced by gas dissolution (Fig. 3). This should be due to a much smaller cell size for this foam ( $\approx 2 \text{ mm}$ ) in comparison with those produced by dissolution ( $> 9 \text{ mm}$ ). Although the differences are smaller, a similar trend is found for foams with densities in the range  $0.2\text{--}0.3 \text{ g cm}^{-3}$ . In this density range, the foams produced by compression-molding

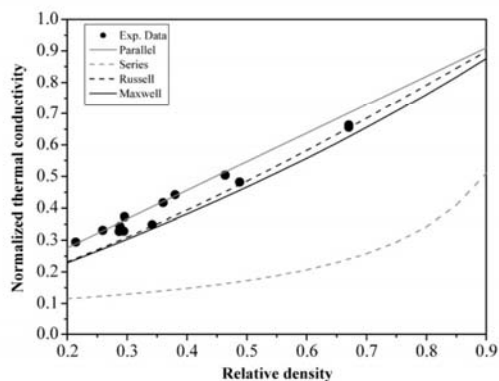


Fig. 5. Experimental thermal conductivity data and theoretical models discussed.

have lower conductivities than those produced by extrusion; the reason should be related to a cellular structure with a higher capability for conducting heat flow. In general terms it can be said that although there are differences in conductivity observed between foams produced using different processes, these are much smaller than that observed in foams with different densities.

#### Concluding Remarks

The cellular structure and thermal conductivity of PP foams produced using different techniques were characterized. It was shown that the different production methods allow a wide range of densities and types of cellular structures. The results of the thermal conductivity prove that the most important characteristic that alters the heat transport is density, thermal conductivity increasing with density.

It was found that differences between foams produced from different technologies are small for relative densities higher than 0.2. This fact can be explained considering that the conduction mechanism is the only significant heat transfer mechanism in this density range. Both the mixture rule as well as the Russell model can be used to predict the conductivity data above a relative density value of 0.2. Further and finer experiments are needed to demonstrate clear differences between the production methods (i.e., different cellular morphologies) in this density range. In the low density range, all of the proposed models underestimate the overall conductivity, since radiation starts playing an important role. In this density range, the effect of the processing method should be more significant and in fact a slight difference between foams produced by extrusion and those produced by gas dissolution with a higher cell size has been detected. Foams with a smaller cell size tended to be better insulating materials.

Received: May 12, 2009

Final Version: June 4, 2009

Published online: August 21, 2009

- [1] M. A. Rodríguez-Pérez, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *184*, 97.
- [2] N. Mills, in *Polymer foams handbook, engineering and biomechanics applications and design guide*, (1<sup>st</sup> Ed.) Elsevier, Oxford **2007**, pp. 46–47.
- [3] D. Klempner, V. Sendjarevic, in: *Polymeric foams and foam technology*, (2<sup>nd</sup> Ed.), Hanser, Munich **2004**, pp. 275–288.
- [4] R. R. Puri, K. T. Collington, *Cell. Polym.* **1988**, *7*, 219.
- [5] U. K. Zotefoams, *High Perform. Polym.* Oct. **1999**, *2*.
- [6] J. A. Martínez-Díez, M. A. Rodríguez-Pérez, J. A. de Saja, L. O. Arcos y Rábago, O. Almanza, *J. Cell. Plast.* **2001**, *37*, 21.
- [7] M. A. Rodríguez-Pérez, J. A. de Saja, *Cell. Polym.* **1999**, *18*, 1.

- [8] O. Almanza, M. A. Rodríguez-Pérez, J. A. de Saja, *Polymer* **2001**, *42*, 7117.
- [9] S. K. Dey, P. Natarajan, M. Xanthos, *SPE, ANTEC, Technical Papers* **1996**, *42*, 1955.
- [10] C. B. Park, L. K. Cheung, S.-W. Song, *Cell. Polym.* **1998**, *17*, 221.
- [11] US 5817705, invs.: G. Wilkers, J. Stimler, K. Bly, H. Dunbar, E. Uhl. (1996).
- [12] H. E. Naguib, S.-W. Song, C. B. Park, Y. J. Byon, *SPE, ANTEC, Technical Papers* **2000**, *46*, 1867.
- [13] H. E. Naguib, C. B. Park, P. C. Lee, D. Xu, N. Reichelt, *J. Cell. Plast.* **2003**, *39*, 499.
- [14] H. E. Naguib, E. Y. Yoon, C. B. Park, N. Reichelt, in *Foams Proceedings*, Houston, Texas **2002**, p. 133.
- [15] O. Almanza, M. A. Rodríguez-Pérez, J. A. de Saja, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2004**, *42*, 1226.
- [16] O. Almanza, M. A. Rodríguez-Pérez, J. A. de Saja, *Polym. Int.* **2004**, *53*, 2038.
- [17] E. Solórzano, M. Hirschmann, M. A. Rodríguez-Pérez, C. Körner, J. A. de Saja, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 3960.
- [18] E. Solórzano, J. A. Reglero, M. A. Rodríguez-Pérez, J. A. de Saja, *J. Mater. Sci.* **2006**, *42*, 2557.
- [19] E. Solórzano, M. A. Rodríguez-Pérez, J. A. de Saja, *Adv. Eng. Mater.* **2008**, *10*, 373.
- [20] E. Solórzano, J. A. Reglero, M. A. Rodríguez-Pérez, D. Lehmus, M. Wichmann, J. A. de Saja, *Int. J. Heat Mass Transfer* **2008**, *51*, 6259.
- [21] S. E. Gustafsson, *Rev. Sci. Instrum.* **1991**, *62*, 797.
- [22] M. Gustavsson, E. Karawacki, S. E. Gustafsson, *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, *65*, 3856.
- [23] J. I. Velasco, M. Antunes, O. Ayyad, J. M. López-Cuesta, P. Gaudon, C. Saiz-Arroyo, M. A. Rodríguez-Pérez, J. A. de Saja, *Polymer* **2007**, *48*, 2098.
- [24] J. I. Velasco, M. Antunes, O. Ayyad, C. Saiz-Arroyo, M. A. Rodríguez-Pérez, F. Hidalgo, J. A. de Saja, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 1658.
- [25] G. L. A. Sims, C. Khunniteekool, *Cell. Polym.* **1994**, *13*, 137.
- [26] L. J. Gibson, M. F. Ashby, in *Cellular solids*, (2<sup>nd</sup> Ed.), Cambridge University Press, Cambridge **1997**, p. 285.
- [27] N. C. Hilyard, A. Cunningham, in *Low density cellular plastics-physical basis of behaviour*, (1<sup>st</sup> Ed.) Chapman and Hall, London **1994**, pp. 107-111.
- [28] A. G. Leach, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1993**, *26*, 733.
- [29] P. G. Collishaw, J. R. G. Evans, *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 4.

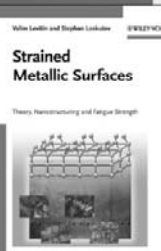
## WILEY-VCH BOOK SHOP



G. Hirt / R. Kopp (eds.)  
**Thixoforming**  
Semi-solid Metal Processing

Offering a sound technological overview, while also covering the basics, this book summarizes first-hand experience gained from 12 years of collaborative research on the four vital aspects of this field: materials science, modeling of flow behavior, tool and systems engineering.

474 pp., cl., € 139.00  
ISBN: 978-3-527-32204-6



V. Levitin / S. Loskutov  
**Strained Metallic Surfaces**  
Theory, Nanostructuring and Fatigue Strength

Providing students, engineers and researchers with a must-have insight into the complexities of surface structure and behavior, this book extends beyond the usual introductory texts to present concise knowledge on the topic, connecting fundamentals with real applications.

258 pp., cl., € 109.00  
ISBN: 978-3-527-32344-9

G. Kreysa / M. Schütze (eds.)  
**Corrosion Handbook**  
Corrosive Agents and Their Interaction with Materials  
13 Volume Set

This DECHEMA Handbook provides a comprehensive collection of knowledge which is unique both in scope as well as content.

approx. 6500 pp., cl., € 4520.00  
ISBN: 978-3-527-31217-7



M. J. Zehetbauer / Y. T. Zhu (eds.)  
**Bulk Nanostructured Materials**

The processing and mechanical behaviour of bulk nanostructured materials are one of the most interesting new fields of research on advanced metallic systems. The book focusses on techniques and the outstanding properties of materials with ultrafine grained structure, and also considers the basic understanding behind.

736 pp., cl., € 199.00  
ISBN: 978-3-527-31524-6



You can order online via <http://www.wiley-vch.de>  
Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA · POB 10 11 61 · D-69451 Weinheim, Germany  
Phone: 49 (0) 6201/606-400 · Fax: 49 (0) 6201/606-184 · E-Mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)

WILEY-VCH

BS\_0901\_M1\_1c\_1-ih\_gu



4.2.3.2. *Study of the influence of the pressure drop rate on the foaming behaviour and dynamic-mechanical properties of CO<sub>2</sub> dissolution microcellular polypropylene foams.*

**Study of the influence of the pressure drop rate on the foaming  
behaviour and dynamic-mechanical properties of CO<sub>2</sub> dissolution  
microcellular polypropylene foams**

M. Antunes\*, V. Realinho, J.I. Velasco

Centre Calalà del Plàstic, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Universitat Politècnica de Catalunya, C/Colom 114, E-08222, Terrassa (Barcelona), Spain.

\*Marcelo.Antunes@upc.edu; Phone: (+34)937837022; Fax: (+34)937841827

**ABSTRACT:** This paper presents the preparation of microcellular polypropylene foams produced by a CO<sub>2</sub> batch-foaming process and their characterization regarding the influence of the pressure drop on the foaming behaviour and dynamic-mechanical properties. A polypropylene-based material was prepared by melt-mixing in a twin-screw extruder, cooled and pelletized and later compression-moulded in a hot-plate press to solid discs. These discs were finally foamed inside a high pressure autoclave reactor by dissolving CO<sub>2</sub> and carefully controlling its sudden decompression drop. The dynamic-mechanical properties of the different expansion ratio-produced PP foams were studied, analyzing the influence of the pressure drop and residual pressures on the cellular structure and subsequent dynamic-mechanical behaviour of the foams. With increasing the sudden pressure drop by reducing the residual pressure value, higher expansion ratio PP foams were obtained, reaching a maximum value of 3, only slight differences being observed between foams regarding the cell size (maximum cell size  $\approx$  100  $\mu$ m), the foams presenting slightly lower specific storage moduli than that of the solid material, indicating the efficiency of this process in nucleating and generating relatively high expansion ratio foams with a closed-cell type of structure and cell sizes in the micrometer range.

**KEYWORDS:** foams, polypropylene, gas-dissolution, carbon dioxide, dynamic-mechanical analysis.

## INTRODUCTION

It is well known the increasing interest in the development and study of novel polymeric foams with cell sizes in the micrometer range (so-called microcellular foams) in fields such as the aerospace and automotive [1-3]. Several recent studies have considered the production and study of the thermo-mechanical behaviour of these materials, particularly the high improvements in both the mechanical and thermal specific properties with that of the respective solid and more conventional foams [4-6]. Nevertheless, many of these studies have focused on the development of microcellular foams using amorphous polymers such as polystyrene (PS) and PMMA [7-10]. Semi-crystalline polymer matrices such as polypropylene (PP) are quite less studied due to difficulties related to the presence of a crystalline phase, limiting gas dissolution and increasing the probability of cellular anisotropies [11-12], explaining the development and considerable study of the microcellular foaming of polymer blends over the past years [13-15]. Although its higher stiffness, strength, service temperature and thermal stability when compared to polyethylene (PE) and better impact strength than PS, alongside the low material and production costs, PP possesses an intrinsically low melt strength, resulting in very poor foamability [16]. Earlier efforts made towards improving PP's foamability included chain crosslinking [17-20], although the bigger improvements were reached by post-polymerization long-chain branching and development of the so-called high melt strength grades (HMS) [21-23], globally broadening the processing window and increasing the expansion ratio by retarding cell coalescence [24].

With the objective of producing and developing mechanically-improved unfilled PP-based foams, this paper presents the influence of the foaming parameters, particularly of the sudden pressure drop, on the foaming behaviour and dynamic-mechanical properties of CO<sub>2</sub> dissolution PP foams with cell sizes in the micrometer range. In this process, known as the solid-state process due to the fact that the foams are produced near the glass transition temperature and the polymer is never in a melted state, the material is foamed inside an autoclave reactor by a high-pressure gas dissolution process [25], not only being free of the solid residues inherent to the thermal decomposition of a chemical blowing agent (CBA) such as azodicarbonamide,

commonly used in extrusion or compression-moulding foaming processes, but presenting a characteristically homogeneous cellular structure with isotropic cells, their geometry varying from spherical to polygonal depending on the final expansion degree [26]. Also, and while surface tension plays an important role in the bubble growth dynamics of extruded foams, in the solid-state process the viscoelastic properties of the polymer-gas mixture become important, thus the relevance of studying the dynamic-mechanical properties at low strain and frequency values.

While major strides in the commercialization of microcellular foams have been made with the development of microcellular injection moulding (Mucell<sup>®</sup>), developed and licensed by Trexel, Inc. [27], this process is limited to the production of high density foams (expansion ratios around 1.5-2) with characteristically anisotropic cellular structures along the block thickness, the cells being smaller close to the surface due to cooling by direct contact with the walls of the closed injection mould, batch dissolution coming as an alternative for the production of microcellular polymer foams by means of physical foaming.

Two possible strategies can be used when foaming a polymer-based material by a gas dissolution batch-foaming process: (1) the commercially available nitrogen autoclave process, developed by Zotefoams [25], where after a previous preparation of the material (sheet extrusion and physical crosslinking, when needed), the foam is produced in a two-step process: first of all dissolving the gas at high pressure during long times and afterwards allowing the material to uniformly expand by heating at low pressure at a temperature above the glass transition temperature of the polymer-gas mixture. The driving force behind bubble nucleation is the reduction in gas solubility upon heating [28]. Among the main advantages of this process is the accurate control of the cellular structure (small and uniform cell sizes) and high expansion ratios; nevertheless, it is a time-consuming and high capital cost process, due to the high pressures and times required for N<sub>2</sub> dissolution, limiting the size of the as-produced foamed materials [29]; (2) a second strategy considers a one-step gas dissolution process, the material being nucleated and foamed by carefully controlling the sudden pressure drop applied during gas decompression. Although not available commercially, this process, also known as the pressure-quench method [29], has the advantage of being less time consuming, expansion and cell structures being controlled by the sudden

pressure drop and residual pressures. Also, the use of supercritical CO<sub>2</sub>, with a higher solubility in polymers than N<sub>2</sub>, allows to considerably reduce the times needed to saturate the sample and thus the overall times required to foam the solid materials. Both closed [30-32] and open-cell [33] microcellular foams have been produced by this method using supercritical CO<sub>2</sub> as blowing agent.

Some of our previous results considered the thermal conduction behaviour of several unfilled PP-based foams produced using different foaming processes [34]. Among them, batch-foamed specimens using CO<sub>2</sub> as blowing agent were studied. Considering the strong dependence of this property not only with the foam's bulk density, but also with the cellular structure, it was important to notice that only slight differences were observed in the low relative density range for samples with different cellular structures (expansion ratios > 4.6), the below 4.6 expansion ratio foams showing similar thermal conductivities independently of the foaming process and thus of different cellular structures for similar bulk densities.

This paper further extends the characterization of these PP foams produced by a CO<sub>2</sub> dissolution pressure-quench method with cell sizes in the micrometer range, presenting the influence of the sudden pressure drop on the foaming and dynamic-mechanical behaviours and assessing the global efficiency of the foaming process.

## **EXPERIMENTAL**

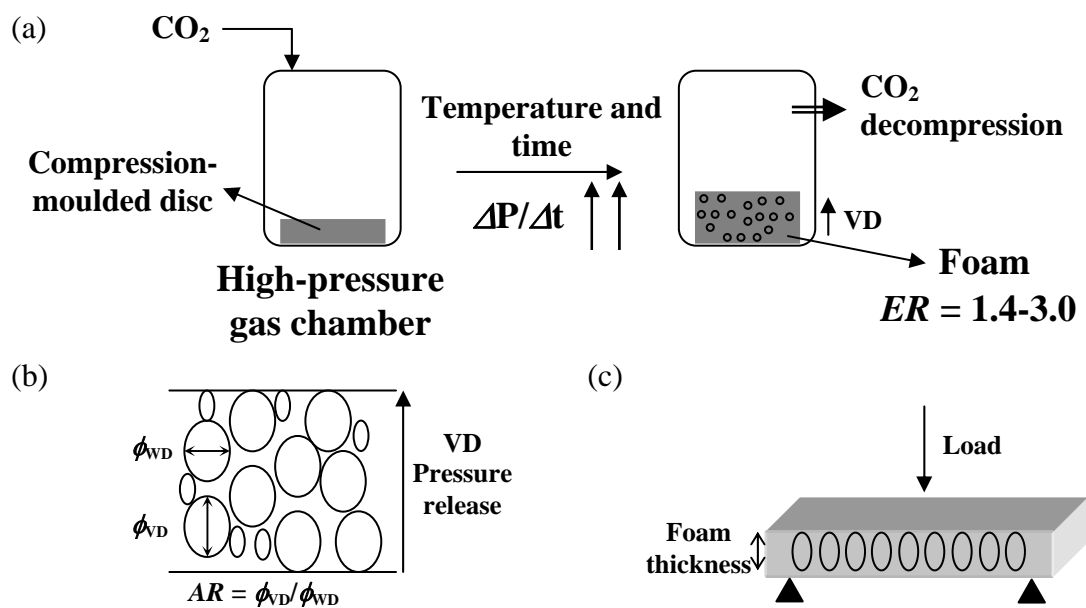
### **Materials and Compounding**

A high-melt-strength PP grade (PP-HMS) with the commercial name of Daploy WB130HMS (50.0 phr), manufactured by Borealis, and a recycled PP (50.0 phr), were melt-compounded using a co-rotating twin-screw extruder (Collin Kneter 25X36D) and used as base matrix. Talc (1.0 phr) was also added as nucleating agent.

### **Foaming Process**

Once water-cooled, pelletized and dried after exiting the extruder die, the pellets were initially placed into a 3.5 mm thick circular steel mould (diameter = 74 mm) and heated at 170 °C applying a constant pressure using a hot-plate press (IQAP-LAP PL-15). Once cooled under pressure using recirculating water, the solid discs were foamed

using a gas dissolution batch-foaming process with CO<sub>2</sub> as physical blowing agent (PBA). Foams were obtained by saturating the PP-based discs with CO<sub>2</sub> in a high-pressure chamber, the saturated sample being foamed by sudden pressure drop ( $\Delta P/\Delta t$  ↑↑). Pressurized at 160 bar and 155 °C for 30 min, the CO<sub>2</sub> saturated discs were cooled to 135 °C and foamed by suddenly decompressing from 140 bar ( $P_0$ ) to a range of residual pressures varying from 30 to 100 bar ( $P_f$ ), i.e., applying a  $\Delta P$  ( $\Delta P = P_0 - P_f$ ) of 40 to 110 bar. The foamed materials showed a final expansion ratio ( $ER$ ), defined as the ratio between the density of the solid base polymer composite and the density of the foam, between 1.4 and 3.0. A schematic of the CO<sub>2</sub> dissolution batch foaming process is shown in fig. 1(a). Specimens were directly cut from the foamed materials in order to analyze their cellular structure and dynamic-mechanical behaviour.



**Figure 1.** (a) Schematic showing the CO<sub>2</sub> dissolution foaming process, (b) characteristic cellular structure parameters and (c) three-point bending dynamic-mechanical analysis configuration.

### Testing Procedure

The density of the solid and foams was measured according to standard procedures (ISO-845). A Mettler TGA/SDTA 851 device was used to evaluate the thermal decomposition of the base material by performing thermo-gravimetric analysis (TGA) in a nitrogen atmosphere at a heating rate of 20 °C/min from 50 to 1000 °C.



The cellular structure of the foams was studied using a JEOL JSM-5610 scanning electron microscope (SEM) from samples previously fractured at low temperature and made conductive by sputter deposition of a thin layer of gold. Both the average cell sizes ( $\phi$ ) as well as cell densities were directly obtained from low-magnification micrographs using the intercept counting method [35]. Two different cell sizes were determined,  $\phi_{VD}$ , with VD stating for vertical direction, in this case being the cell size in the direction of pressure release, and  $\phi_{WD}$  (width direction). The aspect ratio ( $AR = \phi_{VD}/\phi_{WD}$ ) was assessed using a representative cell population (see fig. 1(b)).

Dynamic mechanical analysis (DMA) was used to measure the influence of the cellular structure on the dynamic-mechanical response of the several foams as well as to study the viscoelastic behaviour of the PP matrix. The DMA equipment (TA Instruments Q800 Dynamic Mechanical Analyzer, DMA) was calibrated according to the standard procedure. The storage modulus ( $E'$ ), loss modulus ( $E''$ ) and loss tangent ( $\tan\delta$ ) were obtained in a three-point bending configuration using a span length of 50.00 mm. Experiments were performed parallel to the foam's surface (see fig. 1(c)) at a frequency of 1 Hz from -20 to 150 °C and heating rate of 2 °C/min using liquid nitrogen as cryogenic fluid. A static strain of 2 % and dynamic of 0.02 % with a preload force of 0.01 N and force track of 120 % were chosen. Test specimens were prepared in a prismatic shape with a nominal length of  $55.00 \pm 0.10$  mm, width of  $13.00 \pm 0.10$  mm and thickness of  $3.00 \pm 0.05$  mm.

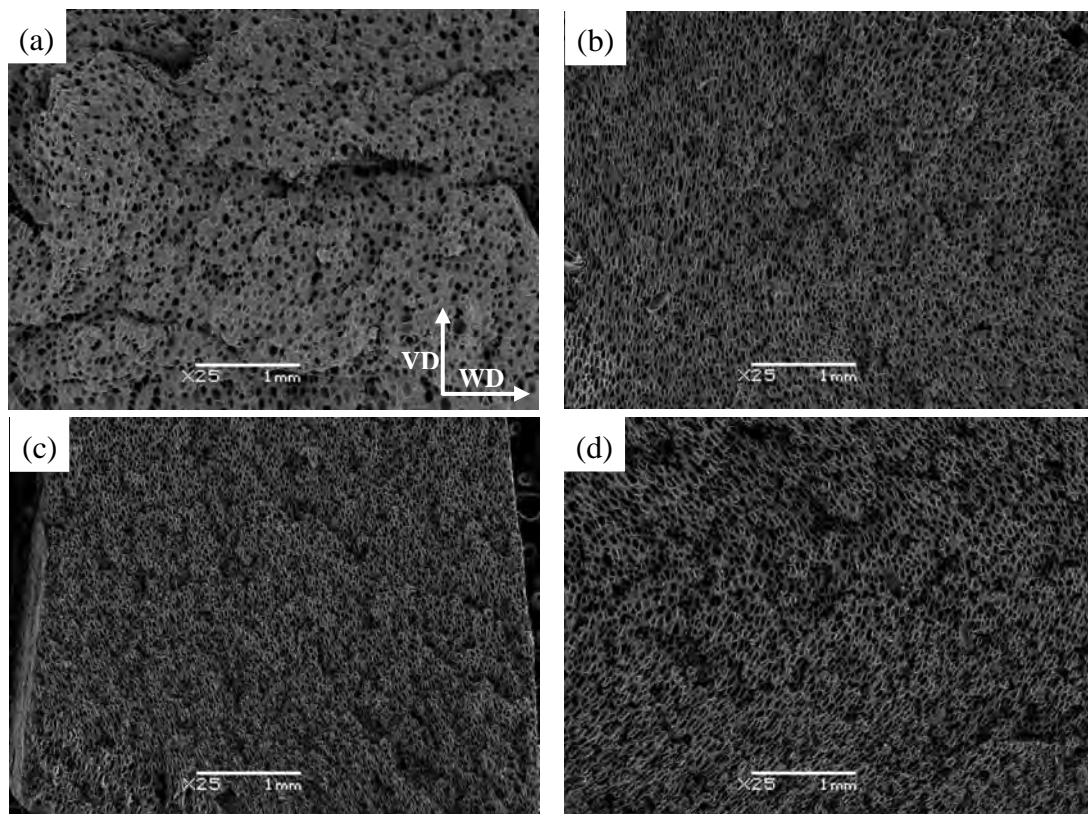
## **RESULTS AND DISCUSSION**

### **Foaming Behaviour and Cellular Structure**

The material's residual pressure ( $P_f$ ) and pressure drop ( $\Delta P$ ), foam density and expansion ratio ( $ER$ ) are presented in table 1 alongside the most characteristic cellular structure characterization results.

**Table 1**

As can be seen, the final expansion ratio of the foamed materials varied between 1.4 ( $0.678 \text{ g/cm}^3$ ) and around 3.0 ( $0.318 \text{ g/cm}^3$ ), respectively for pressure drops ( $\Delta P$ ) of 40 and 110 bar. Typical SEM pictures of the cell-characterized  $\text{CO}_2$  dissolution foams are presented in fig. 2. All the foams presented a closed-cell isotropic-like cellular structure, with aspect ratios around 1 and cell sizes between 60 and 110  $\mu\text{m}$  (slight size differences being observed for instance comparing the samples shown in fig. 2(c) and 2(d)), independently of the sudden pressure drop and residual pressures, indicating the nucleation efficiency of the foaming process.

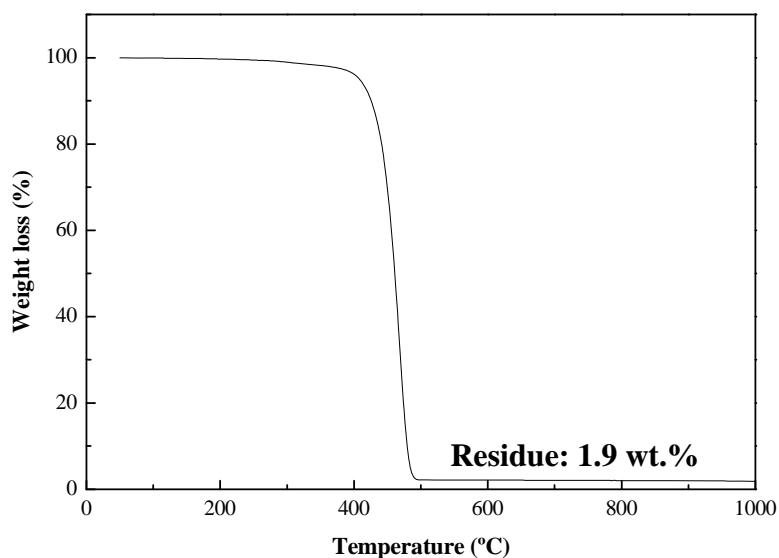


**Figure 2.** SEM micrographs of (a)  $\Delta P = 40 \text{ bar}$  ( $\rho = 0.665 \text{ g/cm}^3$ ), (b)  $\Delta P = 70 \text{ bar}$  ( $\rho = 0.543 \text{ g/cm}^3$ ), (c)  $\Delta P = 90 \text{ bar}$  ( $\rho = 0.431 \text{ g/cm}^3$ ) and (d)  $\Delta P = 100 \text{ bar}$  ( $\rho = 0.413 \text{ g/cm}^3$ )  $\text{CO}_2$  dissolution PP foams.

### Thermal and Dynamic-Mechanical Analyses

The thermogravimetric analysis (TGA) curve of the solid PP-based matrix in a nitrogen atmosphere is shown in fig. 3, the solid residue (1.9 wt.%) corresponding to the

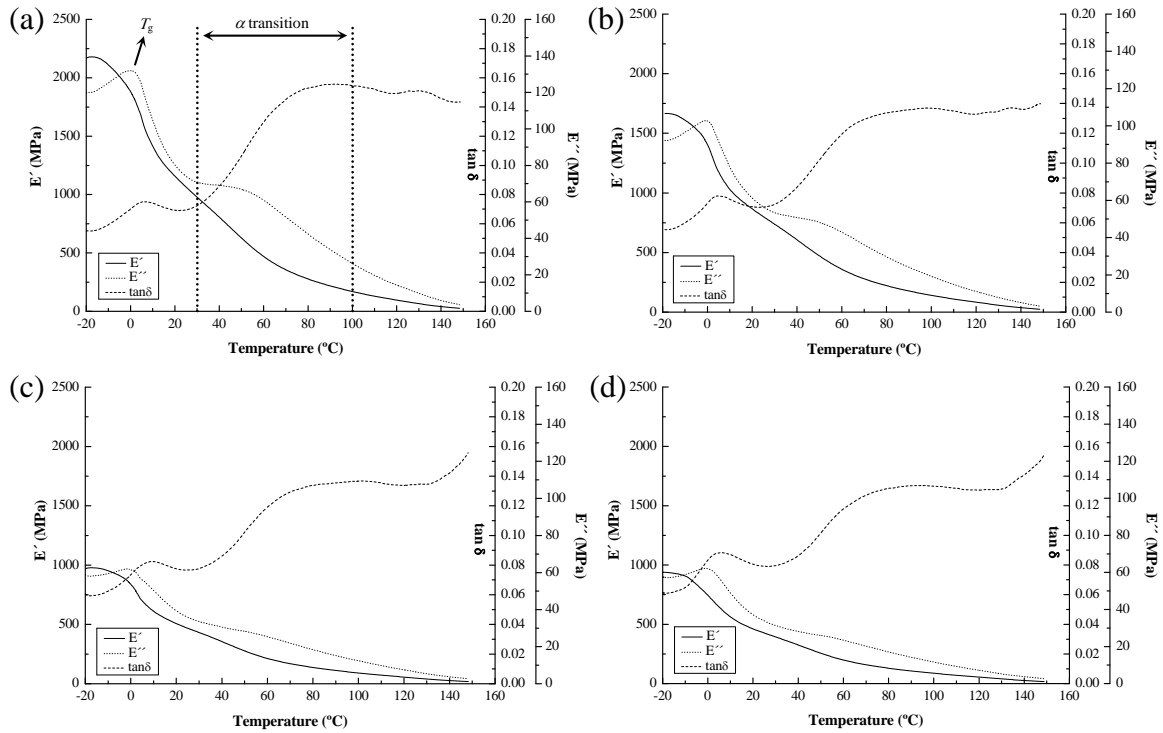
talc added as nucleating agent (1.0 phr) and the solid residues of the recycled PP (2.1 wt.%).



**Figure 3.** TGA curve obtained in a nitrogen atmosphere at 20 °C/min for the PP-based matrix.

Concerning the dynamic-mechanical analysis (DMA), PP commonly shows at least two relaxations, the first of which, conventionally known as  $\alpha$  relaxation and observed between 100 and 130 °C, being a crystal relaxation that depends on crystal morphology; and the second, the  $\beta$  transition or glass transition temperature ( $T_g$ ), commonly observed between -10 and 10 °C, related to the amorphous portions of the solid [36].

Typical DMA curves of the foamed materials are shown in fig. 4. The glass transition ( $T_g$ ) is detected as a very intense peak in the  $\tan\delta$  curve at around 4 to 9 °C; meanwhile, the  $\alpha$  transition is seen as a very broad transition starting at around 30-40 °C and ending at approximately 90-100 °C.



**Figure 4.** DMA curves of (a)  $\Delta P = 40$  bar ( $\rho = 0.665$  g/cm<sup>3</sup>), (b)  $\Delta P = 70$  bar ( $\rho = 0.543$  g/cm<sup>3</sup>), (c)  $\Delta P = 90$  bar ( $\rho = 0.431$  g/cm<sup>3</sup>) and (d)  $\Delta P = 100$  bar ( $\rho = 0.413$  g/cm<sup>3</sup>) CO<sub>2</sub> dissolution PP foams.

Table 2 presents the  $\alpha$  and glass transition temperatures, storage moduli ( $E'$ ) and respective specific values ( $E'_{spec.}$ ), that is, the storage modulus divided by the density of the specimen, for the different CO<sub>2</sub> dissolution PP foams. Also shown is  $S_I$ , a parameter that takes into account the amount of amorphous phase present and/or its mobility, quantifying possible differences due to foaming:

$$S_I = \frac{E'_b - E'_a}{E'_a}, \quad (1)$$

where  $E'_a$  and  $E'_b$  are respectively the storage modulus values before (measured at -20 °C) and after the transition (measured at the temperature of the inflexion point after the  $T_g$  maximum in the  $\tan\delta$  curve).

**Table 2**

Although no considerable differences are observed between the different expansion ratio-produced foams concerning the glass transition temperature and  $S_I$  values, the characteristic temperature of the  $\alpha$  transition ( $T_\alpha$ ), obtained at the intersection of the tangent to the steepest slope of the  $\tan\delta$  curve and the tangent to the final transition plateau, decreases with foaming from the  $> 70$  °C of the 1.4-1.5 *ER* foams to around 67-68 °C of the higher expanded ones, indicating a somewhat loss in local crystallinity due to foaming. As expected from the cellular structure analysis, all the foams presenting quite similar cell sizes and structures (table 1), no significant differences are observed in the two main DMA relaxation temperatures. None the less, and due to the wide range of the  $\alpha$  crystal relaxation, it is possible to detect slight losses in local crystallinity due to slight variations in cell size, as it is well-known a loss in crystallinity in foams to be related to the increasing reduction in cell wall sizes to sizes comparable to that of polymer crystals with foaming and increasing the cell sizes, thus limiting crystal growth and reducing the global values of crystallinity.

Albeit a decrease in the storage modulus was detected with foaming, if one compares the specific values there is only a slight decrease from the solid (2114.4 MPa.cm<sup>3</sup>/g) to the foams until a pressure drop of 80 bar, the foams showing a specific storage modulus around 1600 MPa.cm<sup>3</sup>/g.

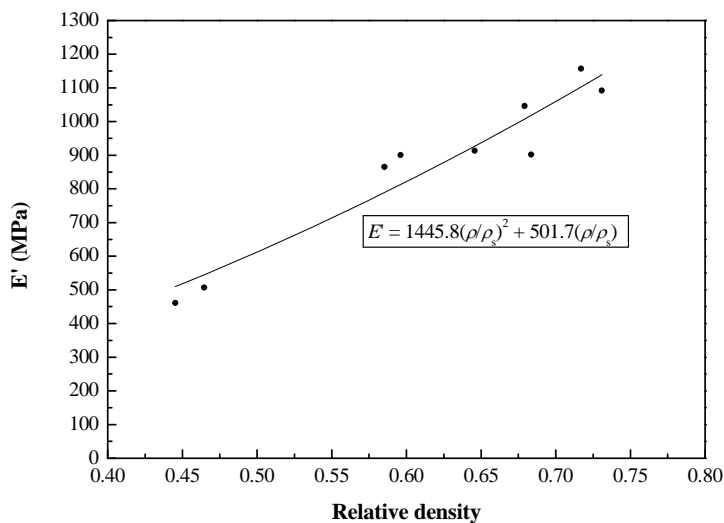
With the objective of both assessing the global efficiency of the foaming process as to produce microcellular PP foams over a range of expansion ratios between 1.4 and 3 and establishing a model to predict the experimental parameter values (mainly pressure drops and residual pressures) required for a certain expansion ratio, the simplified mechanical model proposed by Gibson and Ashby for closed-cell foams [37] was initially considered:

$$E = E_s \left[ C_1 f_s^2 \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^2 + C_2 (1 - f_s) \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right) \right] + \frac{p_0(1-2\nu)}{\left( 1 - \frac{\rho}{\rho_s} \right)}, \quad (2)$$

where  $E$  and  $E_s$  are respectively the elastic modulus of the foam and solid base material,  $C_1$  and  $C_2$  are fitting constants,  $f_s$  is the fraction of solid material in the cell struts,  $\rho/\rho_s$  is the relative density (reverse of  $ER$ ),  $p_0$  is the gas pressure inside the closed-cells and  $\nu$  is the Poisson ratio. Particularly, and considering negligible the contribution of the gas compression term and that both fitting constants commonly show a value close to 1, the following simplified general expression can be developed for these closed-cell foams:

$$E = E_s \left[ f_s^2 \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^2 + (1 - f_s) \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right) \right] \quad (3)$$

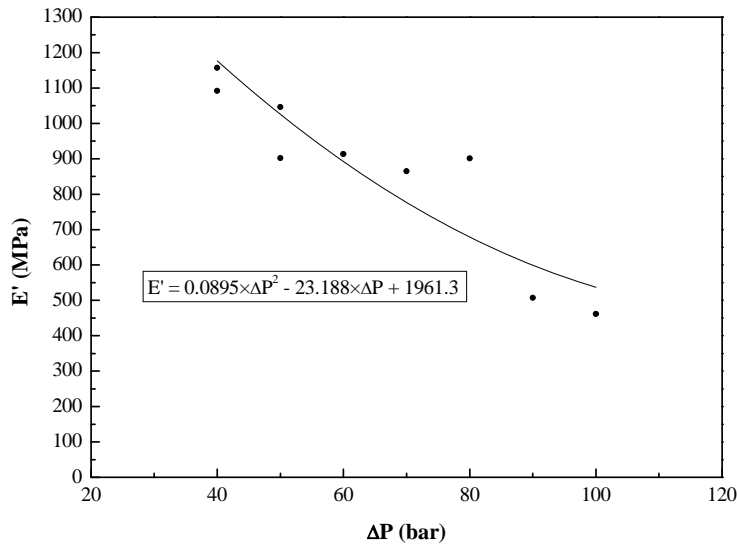
Representing the experimentally obtained storage modulus as a function of the relative density for the CO<sub>2</sub> dissolution foams:



**Figure 5.** Storage modulus vs. relative density for the CO<sub>2</sub> dissolution PP foams.

From the data presented in fig. 5 it was possible to calculate the value of both the fraction of solid in the struts ( $f_s$ ) and storage modulus of the base solid material. The values were respectively of 0.74 and 1961.9 MPa, in accordance with the DMA results obtained for the solid material (table 2), thus indicating a global behaviour that fits the Gibson and Ashby mechanical model shown previously.

Similarly, the storage modulus of the different foamed materials was related to the experimental pressure drop. As can be seen in fig. 6, a quadratic polynomial relation between  $E'$  and  $\Delta P$  fitted well to the experimental data.



**Figure 6.** Storage modulus vs.  $\Delta P$  for the  $\text{CO}_2$  dissolution PP foams.

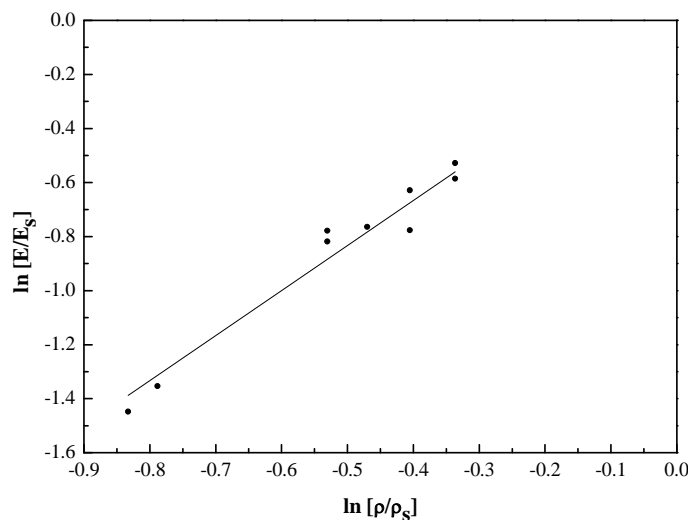
Crossing the correlation of  $E'$  with the relative density shown previously in fig. 5 with the one between  $E'$  and  $\Delta P$ , it is possible to easily establish a model that allows to predict the experimental pressure drop required to produce a given expansion ratio microcellular PP foam under the temperature and decompression pressure experimental values used in this study.

The efficiency of the foaming process for producing closed-cell microcellular foams can be assessed considering the so-called scale relations, simple experimental equations that allow to estimate a given property of a cellular material by taking into account the analogous value for the 100 % solid material, the relative density and two experimentally determined coefficients,  $A$  and  $n$ :

$$E = AE_s \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^n \quad (4)$$

Conventionally it is accepted that  $A$  shows a value close to 1 and that  $n$  takes a value between 1 and 2. The exponent  $n$  is closely related to the cellular structure, its value being close to 1 if the material presents a closed-cell type of cellular structure with average cell sizes of a few micrometers (microcellular foams), and increasing with increasing the cell size and/or cell connectivity [38].

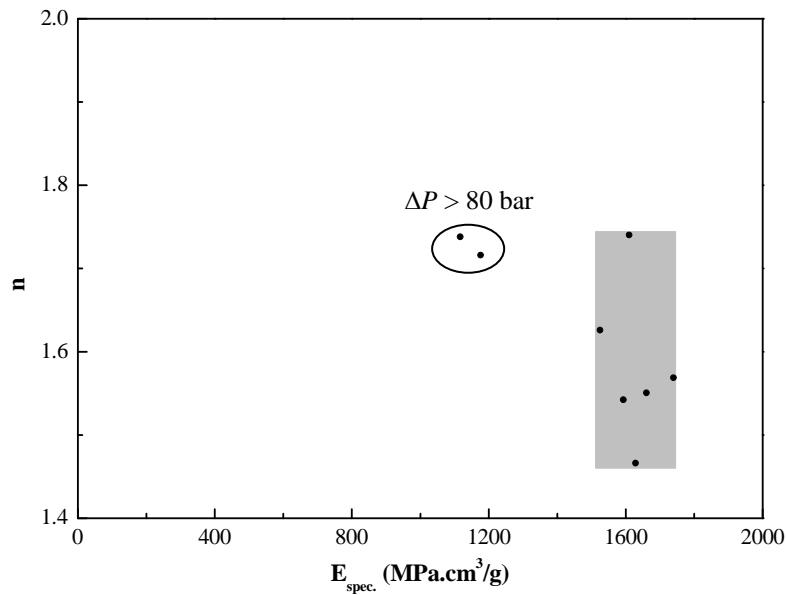
Normalizing the experimental data for both the storage moduli and relative densities of the foams shown in table 2 with that of the solid matrix (fig. 7), it was possible to estimate the value of the exponent  $n$  according to the scale relation presented in equation (4). A value of nearly 1.7 was obtained, indicating the apparent inefficiency of the CO<sub>2</sub> batch-dissolution foaming process, the storage modulus decreasing a lot faster with decreasing the relative density than expected for foams with similar cellular structures. None the less, disregarding the two foamed materials obtained at  $\Delta P$ 's > 80 bar, shown previously to have considerably lower storage moduli (table 2) and slightly higher cell sizes (table 1), a value of 1.5, closer to 1, was obtained.



**Figure 7.** Experimental data used to estimate the value of the exponent  $n$  shown in equation (4).

Representing the values of  $n$  as a function of the specific storage modulus (fig. 8), there seems to be a value window for both parameters if one disregards the lighter foams obtained at  $\Delta P$ 's > 80 bar (black circle in fig. 8), particularly between 1.5 and 1.7 for  $n$  and 1530-1740 MPa.cm<sup>3</sup>/g for  $E_{\text{spec.}}$ .





**Figure 8.** Exponent  $n$  vs. specific storage modulus ( $E_{\text{spec.}}$ ) for the CO<sub>2</sub> dissolution PP foams showing both the exponent  $n$  and  $E_{\text{spec.}}$  value window (in gray).

## CONCLUSIONS

This paper presents the preparation and characterization of CO<sub>2</sub> dissolution batch-foamed PP foams, focusing on the study of the influence of the experimental sudden pressure drop applied during the foaming process on their final cellular structure and dynamic-mechanical properties, with the main objective of producing lightweight rigid microcellular PP-based materials thought for structural applications.

The pressure-quench method based on sudden pressure drop control used here resulted effective in producing microcellular closed-cell PP foams, the average cell size resulting almost independent of the applied pressure drop ( $\Delta P$  between 40 and 110 bar), with values between 60 and 110  $\mu\text{m}$  for a wide expansion ratio window (1.4, i.e., 0.678 g/cm<sup>3</sup> to 3.0, i.e., 0.318 g/cm<sup>3</sup>), indicating the effectiveness of this process to produce rigid microcellular PP foams.

Dynamic-mechanical analysis of the foamed specimens gave specific storage modulus comparable to that of the solid base material, even for expansion ratios of 2. Altogether, no considerable differences were found between the viscoelastic response of

the different expansion ratio-produced foams, all of them showing almost identical  $S_I$  parameter values, result of similar cellular structures (cell sizes and aspect ratios). The experimental results fitted well to the simplified Gibson and Ashby model for closed-cell foams, allowing to easily correlate the expansion ratio of the resulting foams with their storage modulus. Also, as the storage modulus was related to the pressure drop applied during foaming, a global correlation between the desired final expansion ratios with the main experimental parameter,  $\Delta P$ , was established, maintaining the microcellular closed-cell structure of the foam. Although the normalization of the storage modulus and density resulted in an  $n$ -exponent value of around 1.5, higher than the expected value thought for the scale relation between both parameters for closed-cell microcellular materials (around 1), an optimized experimental window was found for obtaining PP foams with micrometer-sized cells with specific storage moduli comparable to that of the respective solid material.

Future experiments should consider the influence of the foaming temperature on the cellular structure of the foamed materials, mainly on their aspect ratio, and resulting DMA properties, and thus establish the best possible experimental conditions for the preparation of highly expanded rigid microcellular PP foams.

### ACKNOWLEDGEMENTS

Financial assistance from the Spanish Ministry of Science and Education for the project MAT2007-62956 is gratefully acknowledged.

### REFERENCES

1. Kumar, V. (1993). Microcellular Polymers: Novel Materials for the 21<sup>st</sup> Century, *Progress in Rubber and Plastics Technology*, 9(1): 54-70.
2. Matuana, L.M., Park, C.B. and Balatinez, J.J. (1998). Structures and Mechanical Properties of Microcellular Foamed Polyvinyl Chloride, *Cellular Polymers*, 17(1): 1-16.
3. Collias, D.I., Baird, D.G. and Borggreve, R.J.M. (1994). Impact Toughening of Polycarbonate by Microcellular Foaming, *Polymer*, 35(18): 3978-3983.

- 4.** Barlow, C., Kumar, V., Flinn, B., Bordia, R.K. and Weller, J. (2001). Impact Strength of High Density Microcellular Polycarbonate Foams, *Journal of Engineering Materials and Technology*, 123: 229-233.
- 5.** Kumar, V. and Weller, J.E. (1993). A Process to Produce Microcellular PVC, *International Polymer Processing*, 7(1): 73–80.
- 6.** Kumar, V., Vander Wel, M., Weller, J.E. and Seeler, K.A. (1994). Experimental Characterization of the Tensile Behavior of Microcellular Polycarbonate Foams, *Journal of Engineering Materials and Technology*, 116(4): 439–445.
- 7.** Zeng, C., Han, X., Lee, L.J., Koelling, K.W. and Tomasko, D.L. (2003). Polymer-Clay Nanocomposite Foams Prepared Using Carbon Dioxide, *Advanced Materials*, 15(20): 1743-1747.
- 8.** Colton, J. and Suh, N.P. (1987). The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives: Part I: Theoretical Considerations, *Polymer Engineering and Science*, 27(7): 485-492.
- 9.** Kumar, V. (1988). Process Synthesis for Making Microcellular Thermoplastic Parts: A Case Study in Axiomatic Design, Department of Mechanical Engineering, MIT, USA (Ph.D. Thesis).
- 10.** Kweeder, J.A., Ramesh, N.S., Campbell, G.A. and Rasmussen, D.H. (1991). The Nucleation of Microcellular Polystyrene Foam. *SPE Technical Papers*, Montreal, Canada, 37: 1398.
- 11.** Jiang, X.-L., Liu, T., Zhao, L., Xu, Z.-M. and Yuan, W.-K (2009). Effects of Blend Morphology on the Foaming of Polypropylene/Low-density Polyethylene Blends During a Batch Foaming Process, *Journal of Cellular Plastics*, 45: 225-241.
- 12.** Wu, Q., Park, C.B., Zhou, N. and Zhu, W. (2009). Effect of Temperature on Foaming Behaviors of Homo- and Co-polymer Polypropylene/Polydimethylsiloxane Blends with CO<sub>2</sub>, *Journal of Cellular Plastics*, 45: 303-319.
- 13.** Doroudiani, S., Park, C.B. and Kortschot, M.T. (1998). Processing and Characterization of Microcellular Foamed High-density Polyethylene/Isotactic Polypropylene Blends, *Polymer Engineering and Science*, 38: 1205–1215.
- 14.** Rachtanapun, P., Selke, S.E.M. and Matuana, L.M. (2003). Microcellular Foam of Polymer Blends of HDPE/PP and Their Composites with Wood Fiber, *Journal of Applied Polymer Science*, 88: 2842–2850.

15. Rachtanapun, P., Selke, S.E.M. and Matuana, L.M. (2004). Relationship between Cell Morphology and Impact Strength of Microcellular Foamed High-density Polyethylene/Polypropylene, *Polymer Engineering and Science*, 44: 1551–1560.
16. Park, C.B. and Cheung, L.K. (1997). A Study of Cell Nucleation in the Extrusion of Polypropylene Foams, *Polymer Engineering and Science*, 37(1): 1-17.
17. Nojiri, A., Sawasaki, T. and Koreeda, T. (1984). U.S. Patent 4,424,293.
18. Nojiri, A., Sawasaki, T., Konishi, T., Kudo, S. and Onobori, S. (1982). Crosslinking of Polypropylene and Application to Foaming, *Furukawa Review*, 2, 34.
19. Lee, Y.D. and Wang, L.F. (1986). Properties of Polypropylene Structural Foam Crosslinked by Vinyltrimethoxy Silane, *Journal of Applied Polymer Science*, 32(4): 4639-4647.
20. Kitagawa, S., Nakayama, T. and Isono, M. (1987). U.S. Patent 4,766,159.
21. Park, J.J., Katz, L. and Gaylord, N.G. (1992). U.S. Patent 5,149,579.
22. Park, J.J., Katz, L. and Gaylord, N.G. (1991). U.S. Patent 5,116,881.
23. Philips, E.M., McHugh, K.E. and Bradley, M.B. (1992). Polypropylen mit hoher Schmelzestabilität, *Kunststoffe*, 82(8): 671-676.
24. Antunes, M., Velasco, J.I., Realinho, V. and Solórzano, E. (2009). Study of the Cellular Structure Heterogeneity and Anisotropy of Polypropylene and Polypropylene Nanocomposite Foams, *Polymer Engineering and Science*, 49: 2400-2413.
25. UK Zotefoams (1999). *High Performance Polymers* Oct. 2.
26. Almanza, O., Rodríguez-Pérez, M.A. and de Saja, J.A. (2001). The Microstructure of Polyethylene Foams Produced by a Nitrogen Solution Process, *Polymer*, 42: 7117-7126.
27. Martini, J.E., Suh, N.P. and Waldman, F.A. (1984). U.S. Patent 4,473,665.
28. Zhang, Z. and Handa, Y.P. (1998). An In Situ Study of Plasticization of Polymers by High-pressure Gases, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, 36(6): 977-982.
29. Eaves, D. (2004). *Handbook of Polymer Foams*, Rapra Technology Limited, Shawbury, UK, p. 189.
30. Goel, S.K. and Beckman, E.J. (1993). Generation of Microcellular Polymers using Supercritical CO<sub>2</sub>, *Cellular Polymers*, 12(4): 251-274.

- 31.** Arora, K.A., Lessor, A.J. and McCarthy, T.J. (1998). Preparation and Characterization of Microcellular Polystyrene Foams Processed in Supercritical Carbon Dioxide, *Macromolecules*, 31(14): 4614-4620.
- 32.** Cooper, A. (2000). Synthesis and Processing of Polymers using Supercritical Carbon Dioxide, *Journal of Materials Chemistry*, 10(2): 207-234.
- 33.** Rodeheaver, B.A. and Colton, J.S. (2001). Open-celled Microcellular Thermoplastic Foam, *Polymer Engineering and Science*, 2001, 41(3): 380-400.
- 34.** Antunes, M., Velasco, J.I., Realinho, V., Martínez, A.B., Rodríguez-Pérez, M.A. and de Saja, J.A. (2009). Heat Transfer in Polypropylene-Based Foams Produced Using Different Foaming Processes, *Advanced Engineering Materials*, 11: 811-817.
- 35.** Sims, G.L.A. and Khunniteekool, C. (1994). Cell Size Measurement of Polymeric Foams, *Cellular Polymers*, 13(2): 137-146.
- 36.** Antunes, M., Velasco, J.I., Realinho, V. and Arencón, D. (2010). Characterization of Carbon Nanofibre-Reinforced Polypropylene Foams, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10: 1241-1250.
- 37.** Gibson, L.J. and Ashby, M.F. (1998). *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2<sup>nd</sup> edition, Pergamon Press, Oxford.
- 38.** Okamoto, K.T. (2003). *Microcellular Processing*, Carl Hanser Verlag, Munich.

**Table 1.** Cellular structure characterization results of the studied foams

$\Delta P$ (bar)	$P_f$ (bar)	Foam density (g/cm <sup>3</sup> )	$ER$	$\phi_{VD}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\phi_{WD}$ ( $\mu\text{m}$ )	$AR$	Cell density (cells/cm <sup>3</sup> )
40	100	0.678	1.4	91.2±10.5	79.4±6.1	1.2	1.12×10 <sup>5</sup>
50	90	0.634	1.5	57.8±1.7	56.5±1.7	1.0	3.53×10 <sup>5</sup>
50	90	0.630	1.5	91.5±3.5	81.8±0.7	1.1	1.65×10 <sup>5</sup>
60	80	0.599	1.6	57.3±4.4	54.9±2.8	1.0	4.12×10 <sup>5</sup>
60	80	0.580	1.6	58.3±0.1	58.8±2.3	1.0	3.54×10 <sup>5</sup>
70	70	0.543	1.7	114.5±19.8	69.2±13.6	1.7	2.29×10 <sup>5</sup>
80	60	0.553	1.7	96.7±0.2	84.8±4.7	1.1	1.58×10 <sup>5</sup>
80	60	0.478	1.9	72.2±1.1	73.5±2.1	1.0	3.65×10 <sup>5</sup>
90	50	0.431	2.2	76.8±1.8	56.8±2.2	1.4	4.79×10 <sup>5</sup>
100	40	0.413	2.3	95.6±8.0	68.7±3.2	1.4	2.54×10 <sup>5</sup>
110	30	0.318	2.9	110.1±5.5	98.8±4.9	1.1	1.87×10 <sup>5</sup>

**Table 2.** DMA results of the CO<sub>2</sub> dissolution polypropylene foams

$\Delta P$ (bar)	$P_f$ (bar)	$ER$	$T_g$ (°C)*	$T_\alpha$ (°C)	$E'$ at 20 °C (MPa)	$E'_{\text{spec.}}$ (MPa.cm <sup>3</sup> /g)	$S_I$
-	-	1.0	5.4	-	1961.3	2114.4	0.823
40	100	1.4	6.0	70.6	1157.0	1739.8	0.743
40	100	1.4	4.7	77.7	1092.0	1610.6	0.884
50	90	1.5	5.6	74.2	902.0	1422.7	1.000
50	90	1.5	4.9	68.4	1046.0	1660.3	0.809
60	80	1.6	4.7	68.9	913.4	1524.9	0.873
70	70	1.7	4.1	67.2	865.2	1593.4	0.871
80	60	1.7	4.9	73.6	900.9	1629.1	0.851
90	50	2.2	8.7	67.7	506.9	1176.1	0.769
100	40	2.3	5.8	67.5	461.2	1116.7	1.062

\* $T_g$  – measured in  $\tan\delta$

### **4.3. Espumas de polipropileno reforzado con nanopartículas de montmorillonita.**







#### 4.3.1. Justificación y objetivos.

Aunque la espumación de la matriz polimérica permita la reducción de peso de la pieza e incluso la mejora de alguna de sus propiedades para según que aplicación (por ejemplo reducción de la conductividad térmica para aislamiento térmico) o incremento de algunas de sus propiedades específicas (caso de las espumas microcelulares), el uso de las espumas poliméricas, debido a la naturaleza del material base, se encuentra en muchos casos limitado. Así, a la regulación de las propiedades por control del grado de expansión y estructura celular generada, presentada en la anterior sección de resultados, se podría extender aún más el rango de propiedades del material por incorporación de fases inorgánicas funcionales. Por fases inorgánicas funcionales se entienden aquellas que aporten características que puedan faltar o que sean insuficientes en una espuma polimérica, como las propiedades mecánicas, considerablemente reducidas al introducir una importante fracción de gas, propiedades de transporte (conductividad térmica y eléctrica), estabilidad térmica, etc. Además, si a las características aportadas por estas fases inorgánicas se junta la posibilidad de que estas sean de dimensión nanométrica (nanopartículas), se podrían conseguir resultados de multifuncionalidad en el material incluso a bajos porcentajes por efecto de una elevada superficie de interacción con la matriz polimérica. La reducción en las propiedades mecánicas podría verse de esa manera contrarrestada por un efecto de refuerzo local de las paredes de las celdas por las nanopartículas, incluso posibilitando la optimización de las condiciones de espumación por incremento local de la resistencia en fundido del polímero.

La máxima funcionalidad de estos refuerzos nanométricos se consigue cuando estos se encuentran en una forma totalmente exfoliada (en el caso de refuerzos de geometría laminar) o dispersada (en el caso de fibras). Debido a la dificultad en dispersar y exfoliar este tipo de refuerzos en matrices termoplásticas que se caracterizan por una elevada viscosidad en fundido y, en el caso de las poliolefinas, por su hidrofobicidad, puede resultar difícil lograr esta exfoliación/dispersión durante la etapa de composición. Como la etapa de nucleación de celdas y su posterior crecimiento puede darse, por el reducido tamaño de las moléculas de gas dispersadas, entre las láminas o fibras, la espumación puede surgir como posible estrategia de incremento de la exfoliación/dispersión de segundas fases inorgánicas en una matriz polimérica (véase fig. 4.3.1). Así, en las publicaciones presentadas a lo largo de esta sección y

subsiguientes dedicadas al estudio de espumas de PP reforzado con montmorillonita y nanofibras de carbono, e incluso elevados porcentajes de un refuerzo micrométrico más convencional (hidróxido de magnesio), se dará una especial importancia a la sinergia existente entre el proceso de espumación y la presencia de partículas, analizándose cómo el primero afecta a la dispersión/exfoliación de las partículas y cómo estas inducen la nucleación heterogénea de celdas promoviendo menores tamaños de celda y superiores propiedades mecánicas específicas.

Aunque pocos trabajos han sido dedicados a la preparación y caracterización de espumas de nanocompuestos poliméricos, Lee et. al [19] presentan una revisión de los últimos estudios relacionados con el tema, centrándose en la influencia de las nanopartículas en la morfología de las espumas (estructura celular) y en las propiedades finales de las mismas. Se demuestra que la presencia de partículas nanométricas induce la nucleación de celdas, siendo que la eficacia de nucleación depende sobre todo del grado de dispersión de las partículas y de su geometría, con las espumas finales presentando tamaños de celda considerablemente más pequeños. En lo que toca a las propiedades mecánicas de diferentes tipos de espumas de nanocompuestos poliméricos, se demuestra el efecto reforzante del nanorefuerzo en las mismas comparativamente con las respectivas espumas sin nanopartículas.

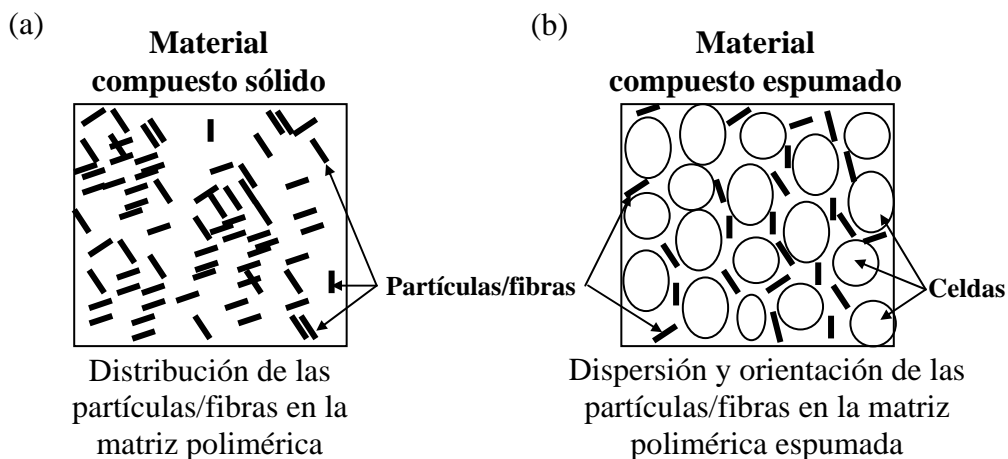


Figura 4.3.1. Esquema representando la distribución/dispersión de segundas fases inorgánicas incorporadas en la matriz polimérica después del (a) proceso de composición y (b) espumación.

En esta sección de resultados se presentan las publicaciones dedicadas a la preparación y caracterización, tanto básica (densidad, estructura celular) como mecánica y térmica, de espumas de PP reforzado con nanopartículas de montmorillonita. La estructura laminar de esta arcilla, formada por el apilamiento de láminas de aproximadamente 1 nm de espesor constituidas a su vez por laminillas de silicato con una disposición tetraédrica de  $\text{SiO}_4$ -octaédrica de cationes (aluminio o magnesio) coordinados con seis oxígenos o hidroxilos-tetraédrica de  $\text{SiO}_4$ , donde parte del silicio se encuentra sustituido por aluminio, generando de esa manera una carga negativa que es compensada por la presencia de cationes en el espaciado interlaminar (véase fig. 3.31), hace con que en determinadas condiciones sea posible separar ( $\equiv$  exfoliar) estas láminas de espesor nanométrico. A la elevada área superficial de estas partículas y posible efecto reforzante local hay que añadir la posible reducción de la difusividad del gas en el polímero debido a su estructura laminar, limitando las posibles pérdidas del mismo durante las etapas de expansión/estabilización de la espuma.

#### 4.3.2. Resumen de los trabajos y conclusiones.

La publicación titulada *Study of the cellular structure heterogeneity and anisotropy of polypropylene and polypropylene nanocomposite foams*, **Polymer Engineering and Science, Vol. 49, 2400-2413, 2009**, presenta en conjunto los resultados de la influencia de los parámetros experimentales en el comportamiento de espumación y estructura celular resultante de espumas rígidas de PP sin y con nanopartículas laminares de montmorillonita (MMT) preparadas por un proceso de espumación química por compresión. En particular, la MMT, ya organofilizada para incrementar su compatibilidad con la matriz polimérica, fue incorporada en un porcentaje nominal de 5.0 phr a la matriz de PP y agente espumante químico (azodicarbonamida, ADC) por un proceso de mezclado en fundido en una extrusora de doble husillo. Posteriormente a la etapa de composición, se procedió a la espumación por compresión en una única etapa en una prensa de platos calientes. Para más detalles sobre el proceso de espumación química por compresión en una etapa consultar la sección 2.4.1.

A continuación se presentan algunas de las principales conclusiones derivadas de esta publicación y comparativa entre las espumas de PP reforzado con MMT y respectivas espumas de referencia ya analizadas en la sección anterior.

Fue posible constatar la presencia de dos mecanismos principales durante el proceso de espumación, y que resultaron críticos a la hora de obtener una estructura celular considerada óptima: el reblandecimiento y características reológicas de la matriz polimérica, y su degradación termo-oxidativa. En función de la importancia de estos dos mecanismos fue posible distinguir entre tres etapas experimentales en función del tiempo de espumación: tiempos cortos, donde debido a un insuficiente reblandecimiento del material el crecimiento celular se ve bastante limitado; una etapa de tiempos intermedios, donde se observa la expansión adecuada de los materiales, debido al suficiente reblandecimiento, óptimas características reológicas y limitada degradación del polímero; y tiempos largos, donde se observa una disminución de los grados de expansión debido a la degradación termo-oxidativa del PP y como resultado, coalescencia y colapso celular.

La incorporación y dispersión de nanopartículas laminares de MMT ayudó a estabilizar térmicamente el polímero durante su expansión, ampliando la ventana óptima de espumación comparando con las respectivas espumas sin MMT. Estos efectos se vieron amplificados al incrementar el porcentaje de ADC.

Asimismo, la presencia de partículas de MMT resultó en espumas con estructuras celulares más isotrópicas y de menor tamaño de celda a similares tiempos de espumación y grados de expansión, resultado de su efecto nucleante de celdas e incremento local de la resistencia en fundido de las paredes celulares durante la etapa de expansión.

En el artículo *Foaming behaviour, structure and properties of polypropylene nanocomposite foams*, aceptado para publicación en la revista **Journal of Nanomaterials**, donde se presentan de forma resumida los resultados de preparación, espumación por compresión y posterior caracterización de la estructura celular y de algunas de las características de las espumas con montmorillonita (MMT) y nanofibras de carbono (CNF), estas últimas analizadas más en detalle en la sección 4.5, se presenta sobre todo la preparación y caracterización de la estructura celular de espumas de PP reforzadas con estos dos tipos de refuerzos nanométricos, uno de geometría laminar (montmorillonita, MMT), y otro fibrilar (nanofibras de carbono, CNF), con el objetivo

de producir materiales ligeros funcionales para aplicaciones estructurales (espumas rígidas de media-alta densidad).

En lo que toca al comportamiento de espumación y caracterización celular, tanto la incorporación de MMT como de CNF resultó en estructuras celulares más isotrópicas y de menor tamaño de celda, sobre todo en el caso de las espumas con MMT, resultado directo del efecto nucleante de celdas de ambos nanorefuerzos, ya observado y comentado en la publicación anterior.

El análisis de las características cristalinas de la matriz polimérica por difracción de rayos-X permitió constatar que la presencia de ambos nanorefuerzos elimina la orientación preferencial del cristal  $\alpha$ -monoclínico del PP observada tanto en el sólido sin partículas como en menor medida en las espumas sin refuerzos (parámetro  $b$  del cristal paralelo a la superficie de la muestra). Asimismo, y aunque la espumación resulte en una menor perfección cristalina en las espumas sin refuerzos, la presencia de ambos nanorefuerzos promueve el efecto opuesto, con las espumas presentando menores valores de la anchura a media altura (FWHM) asociada a los picos cristalinos característicos del PP.

En lo que toca a las propiedades mecánico-dinámicas, tanto la incorporación de la montmorillonita como de las nanofibras resulta en un incremento de las propiedades mecánicas de las espumas, sobre todo comparando las propiedades específicas, demostrando la eficacia de ambos como reforzantes mecánicos. Asimismo, la incorporación de estos nanorefuerzos, sobre todo en el caso de la MMT, resulta en propiedades mecánico-dinámicas más isotrópicas en las espumas producidas comparativamente con las espumas de PP sin refuerzos, directamente relacionado con su estructura celular más isotrópica.

Como se había indicado en la sección 4.2, posteriormente al análisis de la conductividad térmica de las espumas de PP en función de la densidad relativa y estructura celular, se procedió a la incorporación de distintos tipos de segundas fases inorgánicas funcionales con el objetivo de regular las propiedades finales de las espumas sin ser únicamente por control de su estructura celular. En particular, la incorporación de partículas funcionales posibilitaría incluso el desarrollo de nuevos materiales celulares con propiedades como resistencia al fuego o conducción térmica, dependiendo de las características de las

partículas, manteniendo la densidad final por control de la expansión de la fracción polimérica. El artículo *Heat transfer of mineral-filled polypropylene foams*, publicado en la revista **Defect and Diffusion Forum, Vols. 297-301, 990-995, 2010**, pretende extender el estudio de la conductividad térmica a materiales espumados preparados a partir de nanocompuestos o compuestos de PP, analizando la influencia de la incorporación de estos refuerzos nanométricos en las propiedades de transporte térmico de las espumas. Cabe decir que en esta publicación se presenta en simultáneo el estudio de la conductividad térmica de las espumas de PP con MMT y con hidróxido de magnesio. Por ello se recurrirá a esta publicación cuando en la sección 4.4 se haga referencia al comportamiento de transporte del flujo de calor en las espumas de PP con  $Mg(OH)_2$ .

Como se puede ver por los resultados de la conductividad normalizada frente a la densidad relativa presentados en la fig. 4.3.2 y tal como sucedía para las espumas de PP analizadas en la sección 4.2, el valor de la conductividad térmica de los nanocompuestos espumados de PP con MMT depende sobre todo de la densidad relativa. Cuanto menor es la densidad relativa, esto es, cuanto más elevada es la fracción de gas, menor es la conductividad térmica de la espuma. Además, no se observan diferencias considerables en los valores de conductividad comparativamente con las espumas sin MMT, indicando que las laminillas de MMT no producen ningún tipo de efecto apreciable en las propiedades térmicas globales de la espuma.

En ambos casos, esto es, tanto las espumas de PP como las espumas de PP con MMT, presentan valores de conductividad térmica cercanos a los valores determinados a partir de dos modelos: uno considerando un sistema formado por una matriz sólida continua de composite, con una conductividad térmica asociada y determinada experimentalmente, y una fase gaseosa dispersa (modelo 1); y un segundo modelo considerando un sistema de tres componentes (gas, matriz polimérica y refuerzo), cada uno de ellos con una conductividad térmica asociada (modelo 2).

En ambos modelos se introdujo un parámetro asociado a la fracción sólida de material,  $\xi$ , ya previamente considerado en la sección 4.2 al analizar la conductividad térmica de las espumas de PP, relacionado con la tortuosidad del sistema. En el caso del modelo 1,  $\xi$  aparece multiplicando a la componente de conducción térmica del composite y en el caso del modelo 2 a las contribuciones individuales consideradas para

la fracción polimérica y partículas. Aún siendo un parámetro relativamente sencillo, se ha considerado como una etapa previa de modelización de la conductividad térmica en estos materiales celulares incorporando parámetros que tienen en cuenta la anisotropía y complejidad de la estructura celular.

Aunque la regla de las mezclas ( $\xi = 1$ ) sirvió para predecir de una manera adecuada los valores de la conductividad térmica, se obtuvieron valores de  $\xi$  ligeramente inferiores a la unidad tanto para las espumas de PP como para las espumas de PP con MMT, indicando una cierta influencia de la estructura celular en el comportamiento de conductividad térmica incluso para valores elevados de la densidad relativa. Sin embargo, y tal como indicado anteriormente, la estructura celular más isotrópica y de menor tamaño de celda de las espumas de PP-MMT inducida por las láminas parcialmente exfoliadas de MMT, no produjo ningún tipo de efecto a nivel de la conductividad térmica global de las espumas, el valor de  $\xi$  resultando idéntico para las espumas sin y con MMT ( $\xi = 0.92$ ).

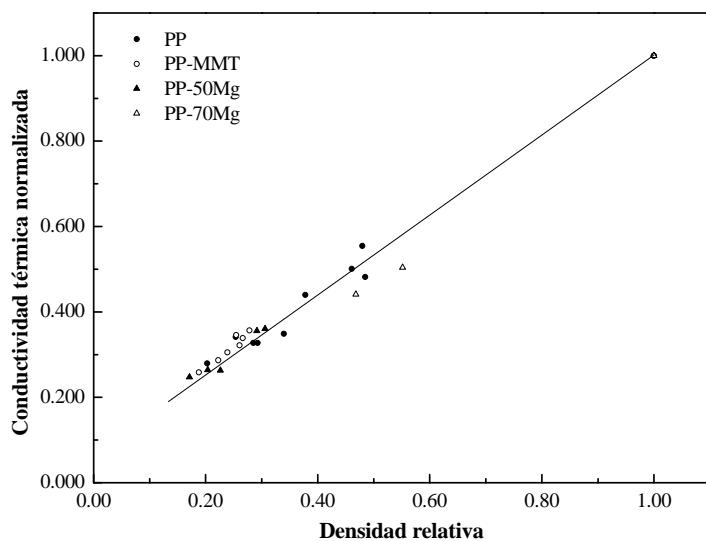


Figura 4.3.2. Conductividad térmica normalizada frente a la densidad relativa para las espumas de PP sin refuerzos (PP), PP con montmorillonita (PP-MMT) y PP con 50 y 70% en peso de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (respectivamente PP-50Mg y PP-70Mg).





### 4.3.3. Artículos publicados.

#### 4.3.3.1. Study of the cellular structure heterogeneity and anisotropy of polypropylene and polypropylene nanocomposite foams.

## Study of the Cellular Structure Heterogeneity and Anisotropy of Polypropylene and Polypropylene Nanocomposite Foams

Marcelo Antunes,<sup>1</sup> Jose Ignacio Velasco,<sup>1</sup> Vera Realinho,<sup>1</sup> Eusebio Solórzano<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya, Terrassa E-08222, Spain

<sup>2</sup> Condensed Matter Physics Department, Cellular Materials Laboratory (CellMat), University of Valladolid, Valladolid E-47011, Spain

<sup>3</sup> SF-3 Department, Helmholtz-Zentrum Berlin, Berlin D-14190, Germany

This article presents the analysis of the processing parameters influence on the foaming behavior and cellular structure of PP-montmorillonite foams. Polypropylene nanocomposites containing 5.0 phr of an organically-modified montmorillonite (MMT) were initially melt-compounded in a twin-screw extruder with azodicarbonamide (ADC) and later foamed using a one-step compression-molding process. The cellular structure and morphology of the foams was assessed using both scanning and transmission electron microscopies. A time-dependant double-effect was observed during foaming: (1) first of all, the melt strength of the polymer, too high for shorter times, not allowing full cell growth, and too low for high foaming times due to thermal oxidation; (2) and polymer degradation, clearly observed for very high foaming times, directly affecting polymer's melt resistance. Comparatively, PP-MMT foams exhibited a broader foaming time processing window, a more isometric type of cellular structure and decreased open-cell contents, indicating an effective nucleation and cell wall stabilization induced by the exfoliated MMT particles. POLYM. ENG. SCI., 49:2400-2413, 2009. © 2009 Society of Plastics Engineers

### INTRODUCTION

Polymer/layered-silicate nanocomposites have attracted great interest in the last couple of years, often showing remarkable improvements when compared to the respective virgin polymer or micro-composite, such as higher moduli, tensile strength and heat resistance [1–6], decreased gas permeability [7–9], and flammability [10–13]. Particularly, the way to obtain exfoliated-clay type polymeric

nanocomposites and how the large surface area of the exfoliated particles and their intimate contact with the polymer matrix relate to the final thermo-mechanical properties is considered crucial [14–22].

Amongst the most used techniques to obtain polymer-platelet like clay nanocomposites are the so-called in situ intercalative polymerization [23, 24], in which a given monomer is mixed with a clay and then polymerized in situ, allowing the growth of the polymeric chains between the clay platelets; and the melt-processing method [23], in which the polymer is directly mixed with an organically-modified clay in the molten state using conventional thermoplastic processing methods such as extrusion or injection molding. This method requires a minimum of shear strength during processing, not only to mix both components but also to uniformly disperse the clay platelets, this way increasing their possible nucleation efficiency [14, 25, 26]. Two idealized nanocomposite structures are commonly obtained after melt-compounding: intercalated and exfoliated, the first of which observed when a limited portion of polymer molecules is inserted into the interlayer region of the clay. Extensive polymer insertion greatly expands the interlayer distance between the clay platelets, ultimately producing their delamination or exfoliation.

Montmorillonite (MMT) is one of the most commonly used smectite-type layered silicates for the preparation of polymer nanocomposites, because of its high ion exchange capacity and surface area ( $\approx 750 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [27]. MMT individual platelets, showing  $\approx 1 \text{ nm}$  thickness and lateral dimensions up to  $1 \mu\text{m}$ , are held together by van der Waals secondary bonds and electrostatic forces, forming crystallites known as tactoids [28]. Difficulties associated to the dispersion of a hydrophilic type of material such as MMT in a highly viscous and hydrophobic matrix such as PP are normally overcome by ion-exchanging the

Correspondence to: M. Antunes; e-mail: marcelo.antunes@upc.edu  
DOI 10.1002/pen.21488  
Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).  
© 2009 Society of Plastics Engineers

initially hydrated  $\text{Na}^+$  or  $\text{K}^+$  ions with long chained alkylammonium or alkylphosphonium cations [29–31].

Polymer nanocomposite foams may be obtained by several methods and particularly polyolefin-based foams are commercially produced using one of the following three [32]: (1) direct extrusion, where a foam is directly obtained at the exit of an extrusion die, normally using a physical blowing agent such as  $\text{CO}_2$  or  $\text{N}_2$ ; (2) batch process, where a previously compounded polymeric material is foamed inside an autoclave reactor by a high-pressure gas dissolution process [33]; and (3) compression-molding, where a previously extrusion-compounded polyolefin-based material is foamed inside a hot-plate press, modified oven, etc., simultaneously applying temperature and pressure to gradually crosslink when needed and foam the material. This third type of polyolefin foam is usually obtained employing chemical blowing agents, and single ( $\rho > 100 \text{ kg/m}^3$ ) and two-step foaming processes ( $\rho < 100 \text{ kg/m}^3$ ) are commonly used [34]. Foams produced using this technique show a small average cell size, the cellular structure changing along the block thickness, with the cells being smaller close to the surface [35]. For structural applications, a single-step process is preferred, setting the final density around 200–300  $\text{kg/m}^3$  and at the same time maintaining the highest possible cell density. It is also important that the foams present a closed-cell type of structure, with thin polymer cell walls covering each cell. To obtain this cellular structure, it is crucial to perfectly control the cell growth, regulating both the decomposition temperature of the chemical foaming agent and melt viscosity of the polymer. If the temperature is too high, the rate of decomposition of the foaming agent will be fast and the melt strength of the polymer low, resulting in coalescence and cell rupture; if the temperature is too low, not only the rate of decomposition of the foaming agent will decrease, requiring higher foaming times, but also the melt viscosity and strength of the base polymer will be much higher, restraining cell growth and resulting in only partially foamed products. When polyolefin foams are considered, increasing the melt strength of the base polymer prior to cell growth is often required for closed-cell foams. In the case of the most commonly used polyethylene (PE), the rubbery plateau of the polymer melt is normally increased via crosslinking, this way widening the temperature window in which a stable foam can be produced [32]. Polypropylene (PP), although showing higher stiffness, strength, and better impact strength, as well as a higher service temperature and thermal stability when compared to PE, possesses an intrinsically low melt strength and extensibility, making it harder to foam [36]. Earlier efforts made towards improving polypropylene's foamability included chain crosslinking, with significantly improved volume expandability and cell uniformity of the foams being observed [37–40]. Further studies focused on post-polymerization long-chain branching and development of the so-called high melt strength grades (HMS) [41–43] resulted in even bigger improvements in the

foaming characteristics of PP, retarding cell coalescence, increasing the expansion ratio, and broadening the processing window [44].

The incorporation of platelet-like clay nanoparticles not only alters the foaming characteristics and expansion behavior of these closed-cell foams, but may also result in globally smaller and more isotropic cells, enhancing the thermo-mechanical properties of the foamed material with respect to the neat polymer foam [25]. Particularly, layered-silicate clay nanoparticles may act increasing the melt strength of the base polymer, mainly during cell wall formation and stretching, stabilizing the whole cell structure and limiting cell coalescence. Clay nanoparticles may also act as nucleating agents for bubble generation in foams using  $\text{CO}_2$  as physical foaming agent, via batch process [25, 45] or by direct extrusion [46–48]. On both cases, it was concluded that small amounts of clay nanoparticles greatly reduced the cell size of the foams and increased cell density. Microcellular foams with less than 10  $\mu\text{m}$ -sized cells could be produced by adjusting the foaming conditions and the interaction between polymer, clay's surface, and  $\text{CO}_2$ , leading to cost savings and better processing control. Cell nucleation efficiency, being affected by size, shape, and distribution of the particles, could be improved considerably if an exfoliated-type of structure is achieved for the clay particles, with finer particles reducing the nucleation energy for the growth of the gaseous phase [49]. At the same time, an exfoliated-type of structure and particle orientation during foaming due to preferred polymer stretching would locally increase the melt strength of the base polymer, allowing a higher cell growth without cell wall rupture or cell coalescence. Alongside the fact that the particles act as a reinforcing agent, this could expand the range of properties of these materials and create mechanically improved foams. The nanometer dimension is especially beneficial for reinforcing foamed materials if it is considered that the foam cell wall thickness is in the micrometer and submicrometer range [25].

Previous works about PP-based materials foamed using different nucleating and blowing agents focused on the cell nucleating behavior and final cell density of extruded PP foams [36, 50, 51]. The volume expansion behavior and final foam density have also been extensively studied [52–55], as well as the effect of cell nucleation on the cell growth behavior of PP foams, particularly using talc [56]. Regarding the effects of silicate-layered nanoparticles in the foaming behavior of PP-based foams, work has been done mainly concentrating on the influence of the particles in the foam structure using  $\text{CO}_2$  direct foam extrusion. It was found that small amounts of clay particles suppress the cell coalescence nature of linear PP, related to its low viscosity and weak melt strength [57–59].

In this article, and following previous works regarding the characterization and thermo-mechanical behavior of flexible LDPE- Hectorite nanocomposite foams [60, 61], rigid PP-MMT nanocomposite foams were prepared by a



single-step compression-molding process and studied, focusing on their foaming behavior, and characterized in terms of their final foam densities and expansion behavior, cellular structure, and open-cell contents. The influence of foaming on the dispersion of the MMT particles within the PP matrix, as well as how their delamination affects the final foam characteristics, ultimately relating to the global behavior of the produced materials, is presented and compared with the neat PP foams. Also, open-cell contents are compared for the several foams and analyzed regarding the presence of MMT nanoparticles and different amounts of chemical foaming agent.

## EXPERIMENTAL

### Materials and Compounding

First of all, two types of polypropylenes, a High Melt Strength one (so-called PP-HMS), with the commercial name of Daploy WB130HMS (50.0 parts per hundred of resin, phr), manufactured by Borealis, and a linear extrusion grade-type of PP, Isplen 050 G1E (50.0 phr), manufactured by Repsol YPF, were melt-compounded using a co-rotating twin-screw extruder (Collin Kneter 25X36D,  $L/D = 36$ ) at a constant temperature of 165°C and constant rotating speed of 160 rpm with stearic acid (0.2 phr), talc (1.0 phr), azodicarbonamide (ADC), used as chemical blowing agent in two proportions: 1.5 and 3.5 phr, and an organically-modified montmorillonite (MMT, 5.0 phr), added by means of a polypropylene-montmorillonite (PP-MMT) masterbatch. The PP-HMS used was an especially modified long-chain-branched with a density of 0.902 g/cm<sup>3</sup> and melt flow index (MFI) of 2.1 g/10 min, measured at 230°C and 2.16 kg. The linear extrusion-grade type of PP had a density of 0.905 g/cm<sup>3</sup> and MFI of 5.8 g/10 min, measured at 230°C and 2.16 kg. A commercial PP-MMT masterbatch, Nanomer<sup>®</sup> C32P, produced by Nanocor, was used, with the following characteristics: 75 wt% of a blend of PP homopolymer and PP-grafted with maleic anhydride + 25 wt% of an octadecyl amine modified montmorillonite, with a density of 0.910 g/cm<sup>3</sup> and MFI of 4.0 g/10 min at 230°C and 2.16 kg. The azodicarbonamide was added in situ in the form of powder to the polymer blend in the twin-screw extruder. Porofor<sup>®</sup> ADC/M-C1 produced by Lanxess Energizing Chemistry, with an ADC content of 99.1 %, a density of 1.65 g/cm<sup>3</sup> and an average particle size of 3.9 ± 0.6 μm was used.

Four different materials were prepared by mixing the two types of polypropylenes and additives in a single-step in the twin-screw extruder: a 1.5 phr ADC without MMT (so-called for now on PP1.5ADC-0); a second one with 5.0 phr of modified MMT (PP1.5ADC-5) and two others increasing the amount of ADC, a 3.5 phr ADC free of MMT (PP3.5ADC-0) and another one with 5.0 phr of modified MMT (PP3.5ADC-5). At the end, the extrudates were water-cooled and pelletized.

### Foaming Process

Disks with a nominal diameter of 74 mm and thickness of 3.5 mm were compression-molded in a hot-plate press (IQAP-LAP PL-15). The previously extrusion-compounded composite pellets were initially placed into a steel mold to slightly overfill it and subjected to heating at 175°C for 4 min until melting, followed by a final step at the same temperature and applying a constant pressure of 14 bar for 2 min. The resulting disks were cooled under pressure (14 bar) in the cooling station of the press using recirculating water. A single-step compression-molding foaming process was used, the previously prepared solid disks being placed in the circular mold and heated at a temperature of 180°C applying a constant pressure of 40 bar, varying the foaming time from 5 to 45 min. Free expansion experiments were also carried out at 200°C to study the possible nucleating and melt strengthening effects of the MMT particles.

### Testing Procedure

Density of the solid disks (hereafter referred to as PP1.5ADC-0-S and PP3.5ADC-0-S to the solid extrusion-compounded PP free of MMT, respectively, with an ADC content of 1.5 phr and 3.5 phr, and PP1.5ADC-5-S and PP3.5ADC-5-S, respectively, to the solid PP nanocomposites with 5.0 phr of MMT) and respective foams (PP1.5ADC-0-F, PP3.5ADC-0-F, PP1.5ADC-5-F, and PP3.5ADC-5-F) was measured according to ASTM D1622. The ash content of the four materials was determined as the mean value of three different specimens according to UNE-EN ISO 3451, with the effective MMT content being calculated considering the amount of talc present and a weight loss of 32% due to the burning of the octadecyl amine cation used to organically modify the clay.

An FT-IR detector (Nicolet Thermo Scientific 6700) in FT-IR/ATR, i.e., Fourier Transform Infrared Spectroscopy in the Attenuated Total Reflection Mode (Smart Orbit), was used to measure infrared spectra with a spectrometer operating in continuous scan mode. Spectra were collected with an 8 cm<sup>-1</sup> spectral resolution in the 4000–400 cm<sup>-1</sup> range using 32 scans.

To obtain the open-cell content of each specimen expressed as the percentage of the calculated volume, the geometric volume ( $V$ ) and the displacement volume ( $V_p$ ) of each foamed sample were determined. The geometric volume was determined by measuring the weight of the samples using a balance and a foam density based on the water displacement method described in ASTM D792. The displacement volume was determined using an air pycnometer. As every analyzed sample could only be obtained by cutting, a fraction of the closed cells were opened due to specimen preparation, resulting in apparently higher open-cell contents. A correction procedure based on the use of the cell dimensions of the specimen

was used, and corrected open-cell content values ( $O_v$ ) were determined as follows:

$$O_v(\%) = \frac{V - V_p - V_s}{V} \times 100 \quad (1)$$

where  $V_s$  takes into account the volume occupied by the surface cells. All open-cell content and correction calculation procedures are described in ASTM D6226.

The cellular structure of the foams was observed using a JEOL JSM-5610 scanning electron microscope (SEM). Samples were fractured at low temperature and made conductive by sputtering deposition of a thin layer of gold-palladium. Low-magnification micrographs were analyzed using the intercept counting method [62], measuring the distance between pairs of cell walls along 10 reference lines, to obtain the average cell size ( $\phi$ ), cell density, and estimate the geometric cell shape. The average cell size, being the most used cell structure parameter [63, 64], was determined using the procedure presented in [60]. Considering the type of foaming process used in this study, two different cell sizes were determined from cellular structure analysis:  $\phi_{VD}$ , with VD stating for Vertical Direction, in this case being the cell size in the direction of pressure release, and  $\phi_{WD}$ , being the cell size measured perpendicularly to the previously stated direction (Width Direction). The aspect ratio (AR), defined as the ratio between the highest ( $\phi_{VD}$ ) and smallest ( $\phi_{WD}$ ) characteristic cell sizes, was assessed for the different foams using a representative cell population. Average cell wall thickness ( $t$ ) and mass fraction in the struts ( $f_s$ ) were two of the main parameters determined from high-magnification micrographs. The average cell wall thickness ( $t_{exp}$ ) was calculated first of all using empirical values taken from the thickness of 50 randomly selected cell walls and also using two theoretical models, assuming different cell shapes in a closed-cell foam ( $t_{theo}$ ): a pentagonal dodecahedron shape (Model 1) and a tetrakaidecahedral cell shape (Model 2). The mass fraction in the struts ( $f_s^{exp}$ ) was determined using the Gibson and Ashby model [65]. A theoretical model based on the method proposed by Kuhn for pentagonal dodecahedron cells [64] was used as comparison. Cell density was determined for each foamed sample from the different low-magnification micrographs using the counting method.

Nanocomposite morphology was studied using a HITACHI H-800 transmission electron microscope (TEM) on ultramicrotomed sheets (Ultracut E from Reichert-Jung) with a typical thickness of 60 nm.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Foaming Behavior

The expansion ratio (ER) and open-cell content ( $O_v$ ) of both PP1.5ADC-0 and PP1.5ADC-5 nanocomposite foams are shown as a function of the foaming time in Fig. 1.

Globally, the expansion ratio, defined as the ratio between the density of the base polymer ( $\rho_0$ ) and the density of the foam ( $\rho_f$ ), increased for PP1.5ADC-0 foams with the foaming time from 1.4 at 10 min to a maximum of 4.1 at 25 min, and started decreasing from this point on, reaching a new lower value of 2.1 at a foaming time of 45 min. Similarly, ER increased for PP1.5ADC-5 nanocomposite foams from 3.1 at 5 min, reaching a maximum of 4.5 at 25 min. As with PP1.5ADC-0 foams, ER started decreasing for foaming times higher than 25 min, in this case until a minimum value of 3.5 at 45 min. Two different and rather opposite mechanisms could explain this expansion behavior with the foaming time: polymer softening, related to the melt strength and melt extensibility, and polymer degradation. In a first stage [indicated as (1) in the graph], from a foaming time of 5 to ~10 min, there is not enough softening of the material, restraining full cell growth by decompressing. Being a temperature-dependant kinetic process [66, 67], the decomposition of ADC not only depends on the temperature but also on the foaming time, meaning that shorter times may not result in its full decomposition. From 10 to 34 min (2) there is a clear expansion of the foams when compared to times shorter than 10 min, resulting in higher expansion ratios. So, it can be concluded that for these foams and in this range of foaming times (10–34 min) there is enough softening and limited degradation of the base polymer,

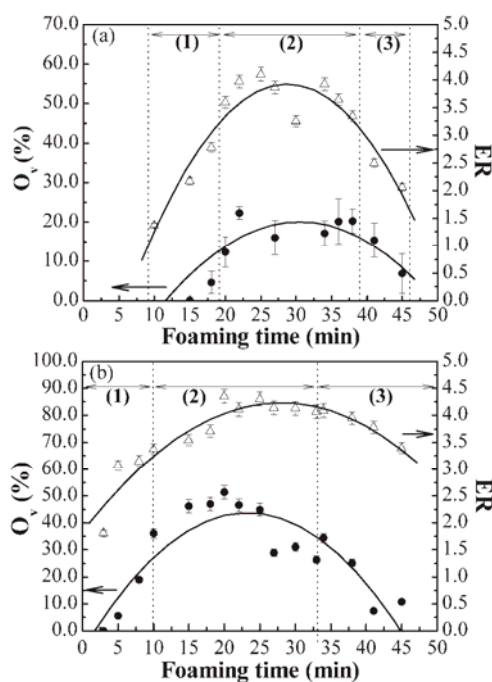


FIG. 1. Expansion ratio (ER) and open-cell content ( $O_v$ ) as a function of the foaming time for (a) PP1.5ADC-0 and (b) PP1.5ADC-5 foams.

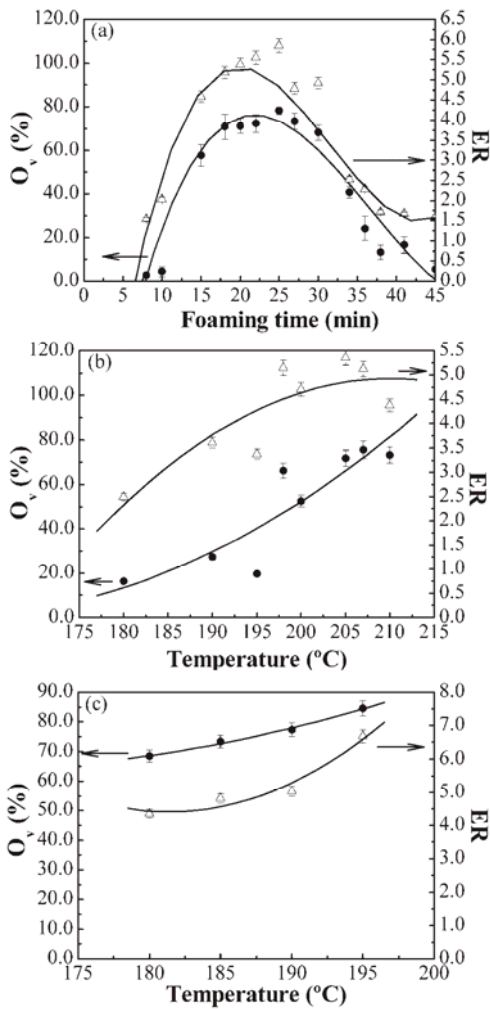


FIG. 2. Expansion ratio (ER) and open-cell content ( $O_v$ ) as a function of the foaming time for (a) PP3.5ADC-0 and as a function of the foaming temperature for (b) 3 min and (c) 5 min PP3.5ADC-5 foams.

assuring a maximum expansion ratio of 4.5 for this foaming process. For foaming times higher than 34 min (3), there is a decrease in the expansion ratio of the foams, attributed to excessive polymer degradation, with the final foams showing a more pronounced brown color, a clear sign of PP's thermal oxidative degradation [68, 69]. Thermal oxidative degradation results in the lowering of the average molecular weight of PP, reducing its melt strength and melt elasticity, macroscopically resulting in cell collapse, and coalescence (lower ER values).

Although showing similar expansion behaviors, there are clear differences between PP1.5ADC-0 and PP1.5ADC-5 foams, attributed to the MMT nanoparticles. Montmorillonite nanoparticles seem to thermally stabilize the whole expansion behavior of the base polymer,

allowing not only to obtain foamed products at very short times (<10 min) when compared to the foams free of MMT, but also relatively higher ER values with increasing the foaming time, allowing to extend the foaming time processing window, starting at 5 min and ending at ~45 min. Processing window stages, as defined previously for PP1.5ADC-5 foams, clearly shift for PP1.5ADC-0 foams to higher times (stage 1 starting at 10 min and finishing at ~18 min; stage 2: 20–36 min; stage 3: >36 min), as well as being narrower, that is, time being a much more critical parameter when compared to PP1.5ADC-5 nanocomposite foams, also indicating a thermal stabilization induced by the well-dispersed MMT platelets.

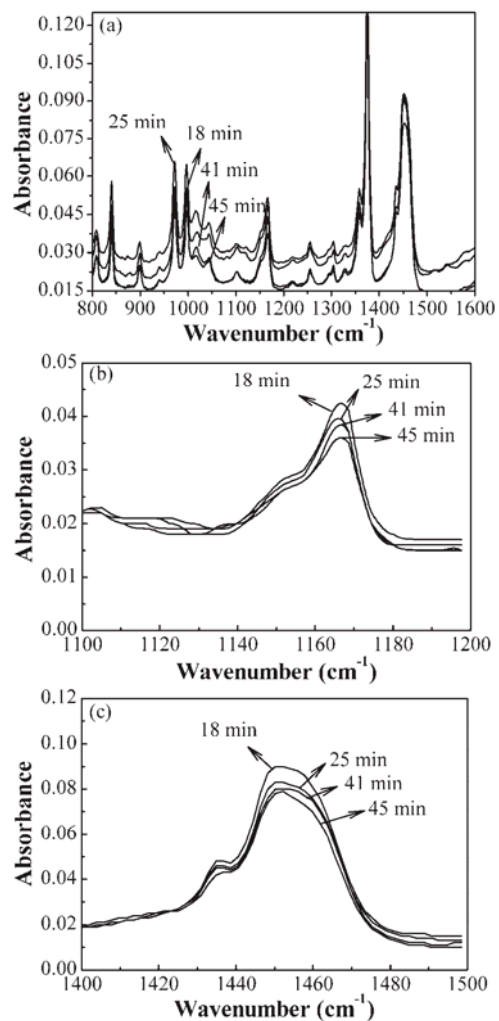


FIG. 3. (a) FT-IR/ATR spectra (800–1600  $\text{cm}^{-1}$ ) for 18 min, 25 min, 41 min, and 45 min PP1.5ADC-0 foams and (b) and (c): details showing the degradation of PP due to foaming time.



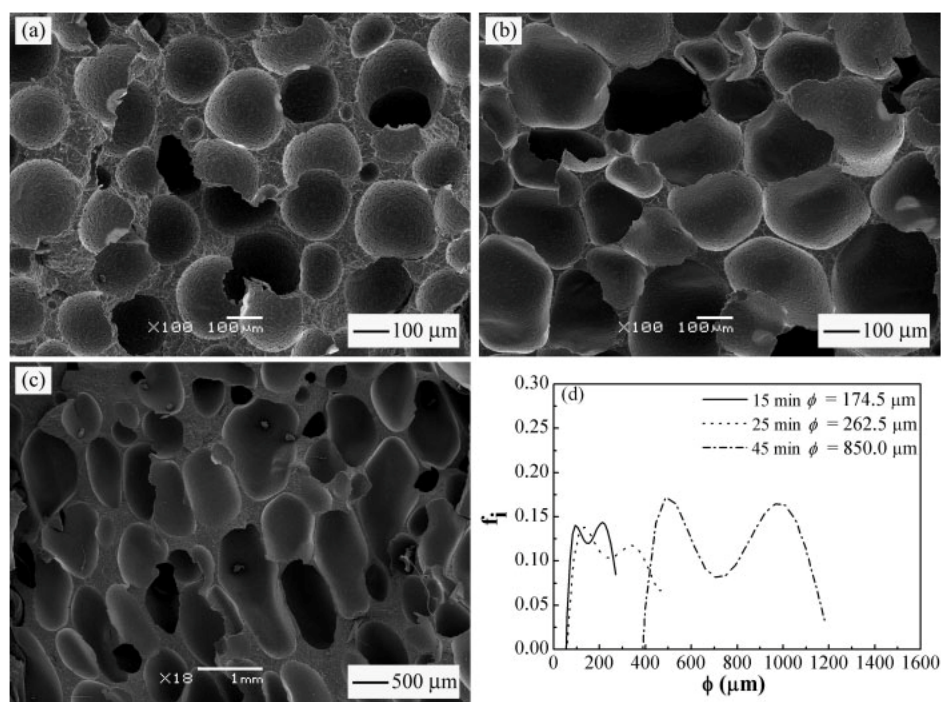


FIG. 4. SEM pictures of PP1.5ADC-0 (a) 15 min, (b) 25 min, (c) 45 min foamed samples, and (d) cell size distributions.

An even more pronounced effect of how not only temperature but also time significantly affects the expansion behavior and final cellular structure of these compression-molded foams is observed when analyzing the open-cell content of the different foamed samples with the foaming time (Fig. 1). For PP1.5ADC-5 foams, a similar type of trend is observed as with the expansion ratio, with the optimal processing window for obtaining open-cell compression-molded PP foams being between a foaming time of 10 and 34 min, particularly, between 15 and 25 min ( $O_v$  values close to 50%). Both extremely short (5 min or lower) as well as too long (>38 min) foaming times result in final foams with an open-cell content of less than 10%. In the first case, this can be attributed to an extremely reduced softening of the base polymer, alongside limited decomposition of the ADC, enhancing cell nucleation when compared to cell growth by final decomposition. For longer foaming times, and although all the foaming agent has decomposed, cell collapse and coalescence due to a lower melt strength of the base polymer results in a global reduction of the open-cell content. When comparing the PP1.5ADC-0 and PP1.5ADC-5 foams' open-cell content values, the same type of behavior is observed as with the expansion ratios, result of a direct relation between both parameters: higher ER values result in globally higher open-cell content values, meaning that because MMT nanoparticles increase the expan-

sion ratio and widen the processing window times, they also tend to affect the open-cell content of the foams in the same manner, that is, increasing its value for optimal processing times (stage 2).

In the case of PP3.5ADC-0 and PP3.5ADC-5 foams, the variations of  $O_v$  and ER with the foaming time and temperature are even more pronounced, as seen by values represented in Fig. 2. There is a clear increase in both the open-cell content as well as the expansion ratio for similar times when compared to the respective 1.5 phr ADC foams. The foaming behavior of PP3.5ADC-0 foams can be clearly divided in the following three stages, as with PP1.5ADC-0 and PP1.5ADC-5 foams: stage 1, related to short foaming times (8–10 min); stage 2 from 10 to 34 min; and stage 3 for foaming times >34 min. The main differences between the foaming behavior of PP3.5ADC-0 and 1.5 phr ADC foams are the abrupt changes in both ER and  $O_v$ , especially the second one, observed between each stage: from stage 1 to stage 2 ER increases from 2.0 to 4.6 and the open-cell content from 4% to almost 60%, clearly indicating that the ADC, although starting its decomposition at foaming times as short as 8 min, only decomposes at a considerable gas yield between 10 and 15 min, thus the abrupt increase in both ER and  $O_v$ . This is important because it allows us to have a well-defined minimum foaming time for producing medium-density compression-molded PP-ADC foams. Also important is

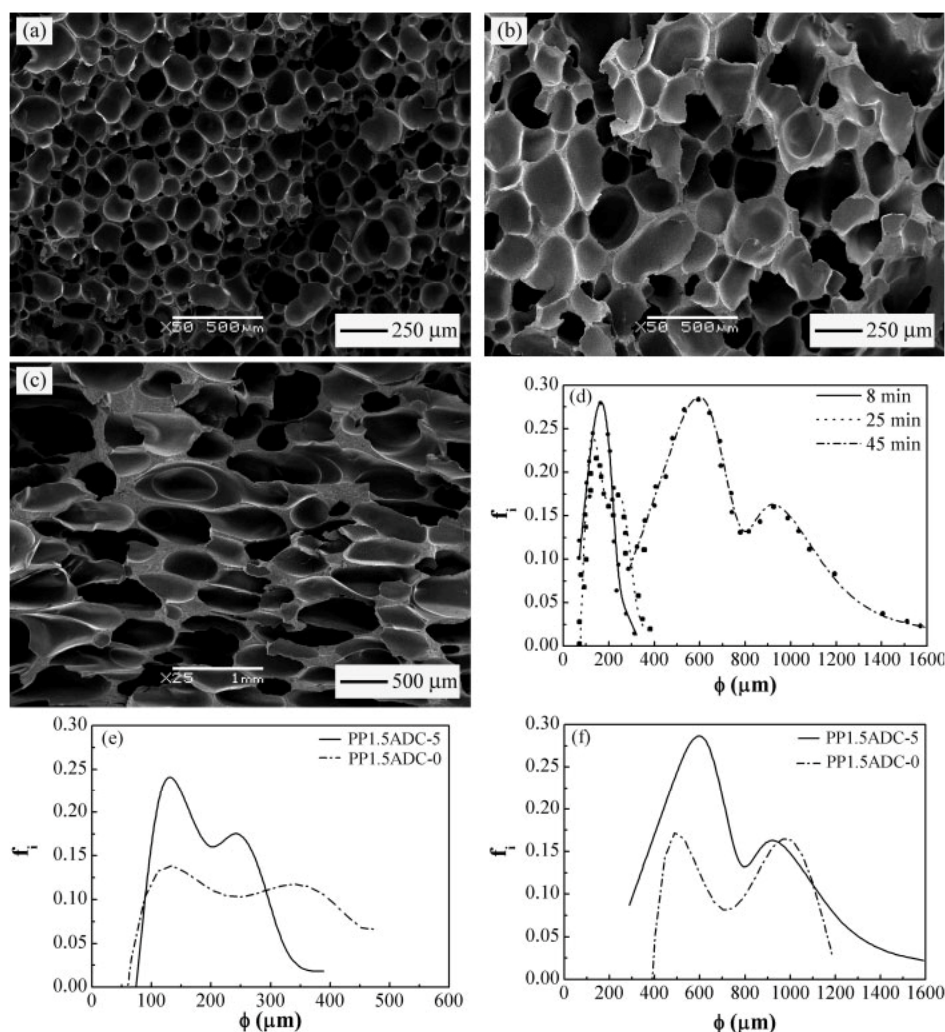


FIG. 5. SEM pictures of PP1.5ADC 5 (a) 8 min, (b) 25 min, (c) 45 min foamed samples, and (d) cell size distributions; PP1.5ADC 0 and PP1.5ADC 5 (e) 25 min, and (f) 45 min comparative cell size distributions.

the fact that the higher amount of ADC seems to locally increase the internal gas pressure, thus tending to produce high open-celled foams, especially in the case where no MMT particles were used to stabilize the polymer cell walls during bubble growth. From stage 2 to stage 3 the opposite behavior is observed, with ER decreasing from almost 5.0 at 30 min to 2.5 at 34 min and  $O_v$  decreasing abruptly from almost 41% to 24%. Reduced melt resistance due to partial polymer degradation, alongside cell coalescence and gas escape, are the main factors contributing to this behavior. Although not represented in Fig. 2, PP3.5ADC-5 foams showed a similar expansion behavior at 180°C, the main difference being the fact that the processing window is broadened, as observed for the PP1.5ADC-5 foams regarding the PP1.5ADC-0 ones,

allowing to foam even for times as short as 3 min, and the cell structure stabilized due to the dispersed MMT particles. Clearly, there is an increase in both the open-cell content as well as the expansion ratio for longer times, even when comparing short foaming times of 3 and 5 min. In the case of the open-cell content this situation is evident, with values increasing in some cases more than 50% for the same temperatures by simply varying the foaming time from 3 to 5 min. Also, and comparing to the previously analyzed PP1.5ADC-5 (Fig. 1), there is not only an increase in the expansion ratio for similar temperatures and foaming times (for instance from 3.1 of the PP1.5ADC-5 to 4.4 of the PP3.5ADC-5 foamed during 5 min at 180°C), but especially a tremendous increase in the open-cell content (more than 60%). It can be con-

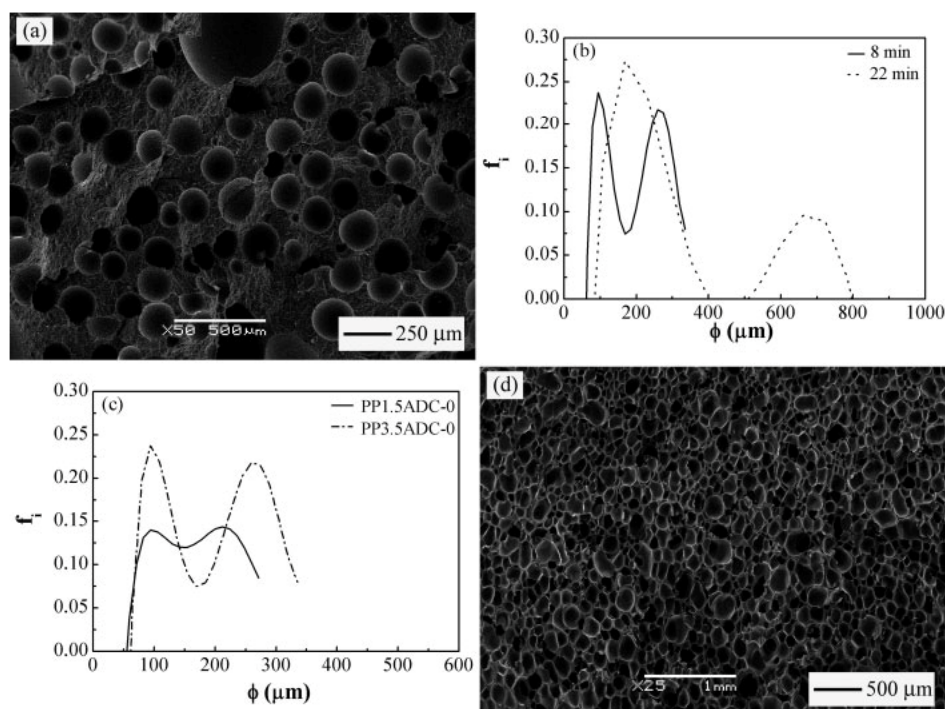


FIG. 6. SEM pictures of PP3.5ADC-0 (a) 8 min and (b) 8 min and 22 min cell size distributions; (c) 15 min PP1.5ADC-0 and 8 min PP3.5ADC-0 cell size distributions; (d) 190°C PP3.5ADC-5 foamed sample.

cluded that a higher amount of ADC, as stated previously when comparing the global behavior of 1.5 and 3.5 phr PP-ADC foams free of MMT, produces a higher internal pressure of gas generated during foaming, resulting in higher expansion ratios in the cases where the base polymer can globally withstand this expansion in the melt, and especially higher open-cell contents.

#### FT-IR/ATR Spectroscopic Imaging and Analysis

All the unfoamed PP-based materials show the characteristic primary amine and amide IR peaks due to the presence of azodicarbonamide ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ). Such is the case of C-N stretch vibration at  $1020\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$ , N=N stretch vibration at  $1570\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ , primary amine's  $\text{NH}_2$  at  $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ , C=O ketone group ( $3200\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$ ) and secondary amide's C=O stretching vibration ( $1720\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ ). To study the possible thermo-oxidative degradation of the PP matrix due to the foaming time, as observed with the change in color of the foamed materials with increasing the time, FT-IR/ATR spectra were compared for four different PP1.5ADC-0 foams: 18, 25, 41, and 45 min foamed specimens. As seen in Fig. 3, there is a slight variation in the IR peaks related to the skeletal vibrations of  $\text{CH}_2$   $\text{CH}_3$  ( $1140\text{--}1170$

$\text{cm}^{-1}$ ) and stretching vibrations of  $\text{CH}_2$  ( $1440\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ ) [70], attributed to the partial degradation of the PP matrix due to chain scission, favored at high temperatures and in the presence of oxygen.

It also seems that comparing the most characteristic ADC FT-IR peaks, particularly C=O group at  $3200\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$  and respective secondary amide's C=O stretch vibration at  $1720\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ , as well as N=N stretch vibration at  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ , their intensity decrease with increasing the foaming time. This clearly indicates that higher foaming times result in higher ADC decompositions, time being a particularly critical parameter above 25 min, where a considerable intensity decrease of all the previous stated peaks is observed.

#### Cellular Structure

The cellular structure analysis of the different foamed samples was done using low and high-magnification SEM pictures, the most characteristic ones being shown in Figs. 4–6. The characteristic cell parameters are compiled in Table 1 for PP1.5ADC-0 and PP1.5ADC-5 and in Table 2 for PP3.5ADC-0 and PP3.5ADC-5. It has to be stated that for all SEM pictures the vertical axis corresponds to the vertical direction of foaming (VD) and the horizontal to the width direction (WD), except for Fig. 5c, where the



TABLE 1. Results of the cellular structure characterization for the PP1.5ADC-0 and PP1.5ADC-5 foams.

Material code	Foaming time (min)	ER	AR	$t_{theo}$ ( $\mu\text{m}$ )		$f_s^{exp}$	$f_s^{theo}$	
				Model 1	Model 2			
PP1.5ADC-0	15	2.2	1.0	20.4	21.1	0.12	0.17	
	18	2.8	1.1	14.5	15.0	0.15	0.17	
	20	3.6	1.0	15.6	16.1	0.22	0.46	
	22	4.0	0.9	10.4	10.8	0.29	0.39	
	25	4.1	0.9	13.7	14.2	0.18	0.23	
	27	3.9	1.1	42.2	43.6	0.14	0.25	
	30	3.3	1.8	80.9	83.5	0.21	0.44	
	34	3.9	1.5	54.1	55.9	0.23	0.36	
	36	3.6	1.4	55.2	57.0	0.21	0.46	
	38	3.3	1.3	107.1	110.6	0.12	0.26	
	41	2.5	1.3	126.2	130.3	0.15	0.37	
	45	2.1	1.5	108.2	111.8	0.20	0.45	
	PP1.5ADC-5	5	3.1	1.3	10.4	10.7	0.16	0.21
		8	3.2	1.1	10.5	10.8	0.29	0.29
		10	3.4	1.3	19.0	19.6	0.22	0.24
15		3.5	0.9	12.1	12.5	0.23	0.25	
18		4.0	1.2	11.0	11.3	0.28	0.30	
20		4.2	1.1	10.8	11.2	0.28	0.28	
22		4.0	1.3	15.5	16.0	0.24	0.24	
25		4.5	1.2	10.1	10.4	0.19	0.20	
27		4.1	1.1	11.1	11.5	0.36	0.35	
30		4.0	1.3	14.3	14.8	0.29	0.31	
33		4.2	1.3	12.5	12.9	0.18	0.19	
34		4.0	1.1	15.2	15.7	0.33	0.30	
38		3.8	1.5	28.6	29.6	0.29	0.28	
41		3.7	1.9	28.7	29.6	0.28	0.29	
45		3.5	1.7	46.9	48.4	0.17	0.18	

vertical axis corresponds to WD and the horizontal to VD. When analyzing PP1.5ADC-0's cellular structure, it can be concluded that the average cell size ( $\varphi$ ) globally

increases and the cell density decreases with increasing the foaming time. Three different cell sizes are clearly observed: (1) from 15 to 18 min; (2) 20–25 min; and (3) >25 min. The same type of trend is observed for the cell size in both directions of foaming (VD and WD), with the cell size being somewhat smaller in WD direction due to the foaming process (Fig. 7). The aspect ratio (AR) is clearly higher above 25 min, indicating that for high foaming times, the final decompression step induces a preferential VD direction growth, i.e., the direction of pressure release. As observed for PP1.5ADC-0 foams, the average cell size globally increases and cell density decreases with increasing the foaming time for PP1.5ADC-5 foams. In this case, two different average cell sizes are observed: (1) from 5 to 33 min; and (2) above 33 min, the same type of tendency being also ascertained for  $\varphi_{VD}$  and  $\varphi_{WD}$ . The aspect ratio increases with the foaming time and is clearly higher above a foaming time of 38 min.

When comparing the foams with (PP1.5ADC-5) and without (PP1.5ADC-0) MMT particles, it is obvious that the MMT particles not only stabilize the whole cell structure, allowing to broaden the foaming time processing window to produce cellular materials with relatively smaller cell sizes, but globally reduce the cell size for similar foaming times and expansion ratios and narrow the cell size distribution, particularly noticeable when comparing the cell size distributions shown in Figs. 4 and 5 ( $f_s$ : fraction of cells). Montmorillonite nanoparticles act nucleating the cell bubbles in the early stages of foaming, also locally increasing the melt strength and extensibility of the polymer, particularly important during cell growth.

TABLE 2. Results of the cellular structure characterization for the PP3.5ADC-0 and PP3.5ADC-5 foams.

Material code	Foaming time (min)	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	ER	AR	$t_{theo}$ ( $\mu\text{m}$ )		$f_s^{exp}$	$f_s^{theo}$
					Model 1	Model 2		
PP3.5ADC-0	8	180	1.5	1.2	30.7	31.7	0.24	0.53
	10		2.0	0.9	23.0	23.8	0.15	0.25
	15		4.6	1.1	21.0	21.7	0.14	0.22
	18		5.2	1.0	19.4	20.0	0.14	0.19
	20		5.4	1.7	17.5	18.1	0.11	0.14
	22		5.6	1.0	26.4	27.3	0.07	0.08
	25		5.9	0.8	24.4	25.2	0.12	0.15
	27		4.8	1.0	30.5	31.5	0.08	0.11
	30		4.9	0.8	24.3	25.1	0.13	0.16
	34		2.5	0.9	48.1	49.7	0.12	0.22
	36		2.3	0.6	59.7	61.7	0.06	0.10
	38		1.7	0.7	64.3	66.4	0.10	0.14
	41		1.7	0.9	54.4	56.2	0.08	0.11
	45		1.6	0.6	72.9	75.3	0.09	0.13
	PP3.5ADC-5		3	190	3.6	1.4	14.2	14.7
5.2		1.4			12.9	13.3	0.21	0.28
4.7		1.2			16.2	16.7	0.13	0.20
5.4		1.3			20.0	20.7	0.16	0.24
5.1		1.2			17.1	17.7	0.11	0.15
5		180	4.4	1.4	14.7	15.2	0.15	0.21
			5.0	1.2	22.4	23.1	0.12	0.17

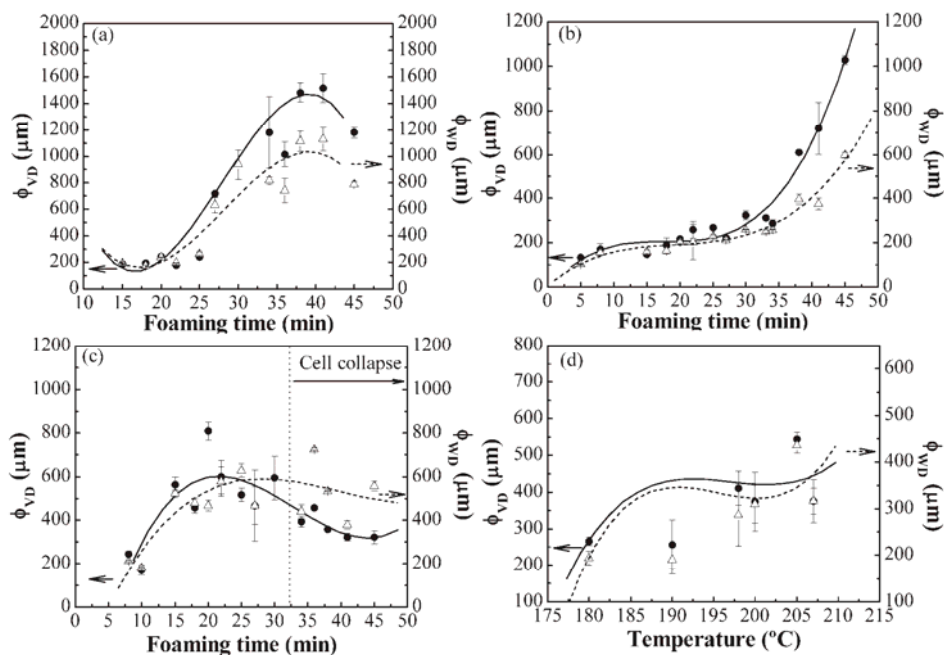


FIG. 7. Average cell size on both directions of foaming ( $\Phi_{VD}$  and  $\Phi_{WD}$ ) as a function of the foaming time for the (a) PP1.5ADC-0, (b) PP1.5ADC-5, (c) PP3.5ADC-0 foams, and of the temperature for the (d) PP3.5ADC-5 foams.

Using a higher amount of ADC, it is observed that for high foaming times ( $>30$  min) the average cell size, instead of increasing with the foaming time, starts decreasing slightly. This is due to cell collapse, the base polymer not being able to withstand the expansion at higher times without gas loss, clearly resulting in foams with higher density values, as well as characteristic WD-oriented cells (explaining the clearly lower than 1.0 AR values for foaming times above 30 min). There is also a clear increase in the average cell size between 10 and 15 min, indicating that under these processing conditions, ADC decomposes at its maximum gas yield for these foaming times. Comparing PP3.5ADC-0 and PP3.5ADC-5 foams, the same type of conclusion can be stated as regarding PP1.5ADC-0 and PP1.5ADC-5, i.e., MMT particles seem to stabilize the cellular structure, mainly during the cell growth and cell stabilization stages, resulting in foams with globally smaller cell sizes for similar foaming times and expansion ratios.

To partially assess the influence of temperature in the foaming behavior and cellular structure of these foams, different foaming temperatures were used for PP3.5ADC-5 foams. Results clearly show that even for foaming times as short as 3 and 5 min, a slight variation in temperature considerably affects ER and  $\phi$  results: higher temperatures shift the maximum gas yield decomposition of ADC to shorter foaming times, this way resulting in both higher expansion ratios and characteristic cell sizes. MMT par-

ticles also seem to allow partial foaming for times as short as 3 or 5 min, even when the same temperature is used, as for instance when comparing PP3.5ADC-0 with PP3.5ADC-5 foamed at 180°C and 5 min, the first of which resulting unfoamed and the second one giving a 4.4 ER foam. A characteristic PP3.5ADC-5 foam micrograph is presented in Fig. 6.

Analyzing the evolution of  $\phi_{VD}$  and  $\phi_{WD}$  with time (Fig. 7), it can be seen that for short times (until about 25 min) there are only small differences between both values,

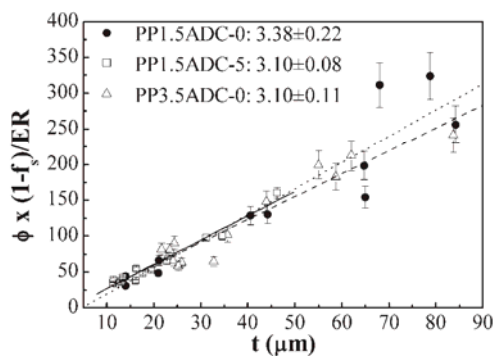


FIG. 8. Experimental results of  $\Phi \times (1-f_s)/ER$  versus  $t$  for the PP1.5ADC-0, PP1.5ADC-5, and PP3.5ADC-0 foams.

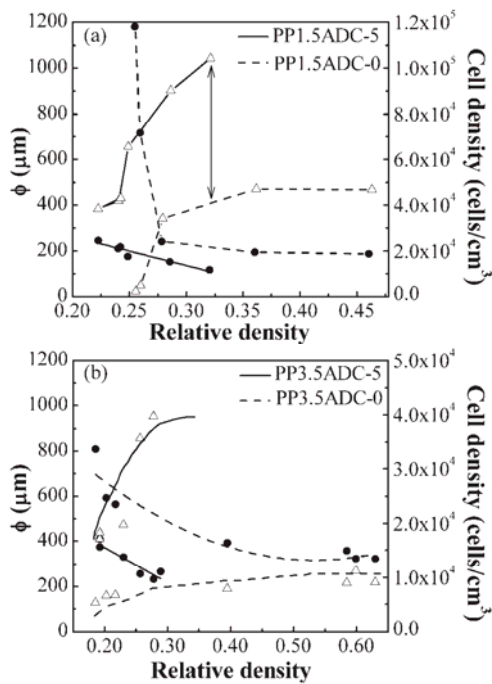


FIG. 9. Comparative of the average cell size and cell density evolutions with the relative density for the (a) PP1.5ADC-0 and PP1.5ADC-5 and for (b) PP3.5ADC-0 and PP3.5ADC-5 foams. Filled circles correspond to the average cell size and hollow triangles to the cell density.

indicating a mainly isotropic cell structure. Relevant is the fact that significant differences between  $\phi_{VD}$  and  $\phi_{WD}$  due to preferential foaming in VD direction begin earlier for the foams without MMT and tend to increase with the foaming time. For higher times, the foams without MMT show smaller cell sizes, explained by a global cell collapse of the foam's cellular structure due to limited polymer melt strength. Meanwhile, PP-MMT foams cell sizes kept increasing even for times higher than 40 min.

As was also previously studied for crosslinked LDPE foams [60], for a globally closed-cell type of foam the average cell wall thickness ( $t$ ) relates to the average cell size ( $\phi$ ), to the expansion ratio (ER) and to the polymer mass fraction in the struts ( $f_s$ ) as follows:

$$\phi(1 - f_s) = CtER \quad (2)$$

with  $C$  being a cell-shape constant, equal to 3.46 for pentagonal dodecahedron [71] and 3.35 for tetrakaidecahedral cells [72].

Figure 8 presents the linear regression results of  $\phi(1 - f_s)/ER$  versus  $t$  for the experimental data shown in Tables 1 and 2, respectively, for PP1.5ADC-0 and PP1.5ADC-5, and PP3.5ADC-0 and PP3.5ADC-5 foams. The values of  $\phi$  presented here were obtained as an average of both VD and WD values. Results fitted well to the

previously presented equation, with a  $C$  value of  $3.38 \pm 0.22$  for PP1.5ADC-0,  $3.10 \pm 0.08$  for PP1.5ADC-5, and  $3.10 \pm 0.11$  for PP3.5ADC-0, suggesting comparable cell shapes for the three foams. These values indicate that the cells have a slightly different cell shape when compared to both pentagonal dodecahedron ( $C = 3.46$ ) and tetrakaidecahedron ( $C = 3.35$ ) shaped cells, with PP1.5ADC-0 foams showing the closest value to a tetrakaidecahedron. Noticeable is also the fact that these foams, with densities ranging from 200 to 300 kg/m<sup>3</sup>, are in the border of what is considered the cell-shape transformation from a spherical to a polygonal type of cell [32], thus the lower values regarding a tetrakaidecahedron-type geometric cell shape.

To have a clearer assessment of the nucleating influence of the exfoliated MMT particles in the early stages of foaming, two different approaches were considered: (1) first of all, the average cell size and cell density were analyzed as a function of the relative density; (2) and secondly, several free foaming expansion experiments were carried out, the evolution of the normalized volume expansion being observed with the foaming time. Analyzing how both the average cell size as well as the cell density change with the relative density for each material (Fig. 9), we can see a much more abrupt tendency in the materials without MMT, the cell size increasing almost by an exponent of two with decreasing the relative density. Meanwhile, PP-MMT nanocomposites present an

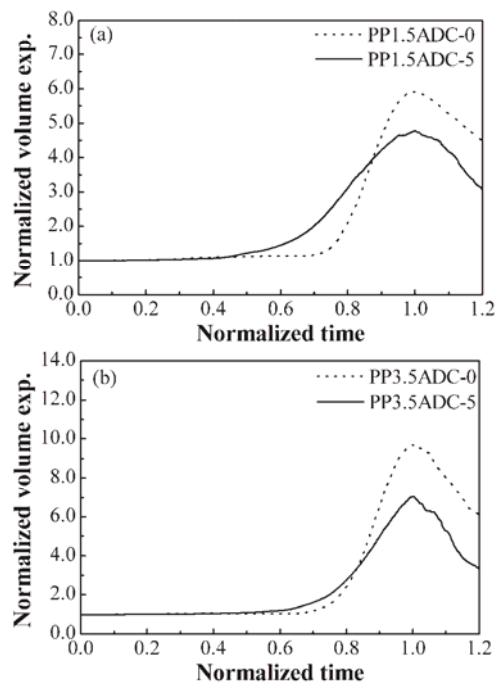


FIG. 10. Comparative of the normalized free volume expansion versus normalized time for the (a) PP1.5ADC-0 and PP1.5ADC-5 and for (b) PP3.5ADC-0 and PP3.5ADC-5 foams.

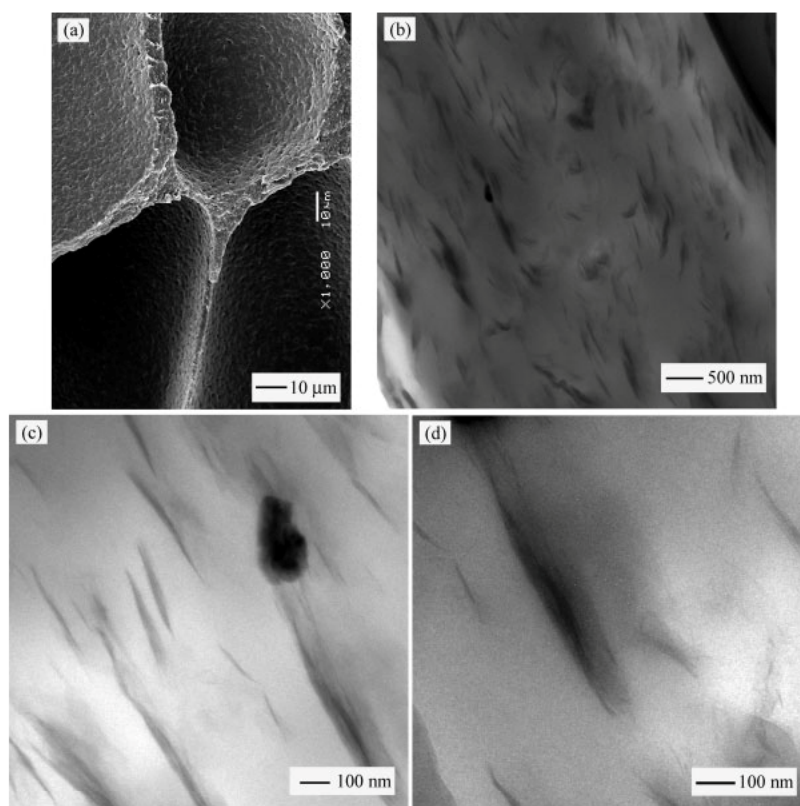


FIG. 11. (a) Detail of the cell walls and struts (SEM) and (b), (c), and (d) typical TEM pictures of the foamed PP1.5ADC 5 and PP3.5ADC 5 nanocomposites.

almost linear dependence with the relative density ( $n = 1$ ), cell size increasing from an initially highly nucleated material, as seen by their higher cell density, promoted by the well-dispersed MMT platelets. In Fig. 10, we present the normalized volume free expansion curves for the four analyzed materials. As it is clearly seen, although slight differences may be observed between the maximum normalized volume expansion for the materials with and without MMT, the main differences are in the beginning and rate of the growing stage, PP-MMT nanocomposites starting to grow considerably earlier and at a slower pace, meaning that the exfoliated MMT platelets are inducing cell bubble nucleation and growth. Altogether, the expansion is much smoother, the cells growing more uniformly, resulting in much more isotropic cellular structures. The broader expansion peaks observed for the PP-MMT materials, also previously observed when comparing PP1.5ADC-0 and PP1.5ADC-5 foams in the form of broader foaming time processing windows (Fig. 1), are also telling us that the dispersed MMT particles are having a melt strengthening effect on the cell walls during cell growth, as one would expect from carefully dispersing platelet-like mineral particles.

#### Nanocomposite Morphology

Transmission electron microscopy (TEM) analysis showed that the typical morphology of the foamed nanocomposites consisted of mixed dispersed individual MMT and stacks of MMT platelets (Fig. 11). There is a visible orientation of the MMT particles in the cell walls towards the preferred foaming direction (Fig. 11b), that is, the direction of decompression (VD). The presence of the MMT particles, alongside their specific orientation, resulted in the local increase of the cell walls melt strength and melt elasticity, thus controlling cell growth during expansion and stabilizing the whole cell structure, explaining the broader processing windows of the PP-MMT nanocomposite foams when compared to the ones without particles.

#### CONCLUSIONS

This article presents the study of how the foaming parameters and the incorporation of MMT nanoparticles affect the expansion behavior and cellular structure of chemically-foamed compression-molded rigid PP foams.



Two main mechanisms, polymer softening and polymer degradation, explain the expansion behavior of the foams with time, three stages being identified when analyzing it: a first stage, for short foaming times, where there is not enough softening of the material, restraining cell growth; a second intermediate stage, where there is a clear expansion of the foams, guaranteed by the softening and limited degradation of the base polymer; and finally a third one, for long foaming times, where ER decreases due to polymer's thermo-oxidative degradation. The MMT particles thermally stabilized the polymer during its expansion, enlarging the foaming temperature processing window. These effects were even more pronounced with increasing ADC's content, indicating that its sudden thermal decomposition locally increased the internal gas pressure. Also, the MMT particles globally reduced the cell size for similar foaming times and expansion ratios and narrowed the cell size distribution, nucleating cell bubbles during the early stages of foaming and increasing the melt strength during cell growth. Transmission electron microscopy showed a visible orientation of the dispersed MMT particles in the cell walls towards the preferred foaming direction (VD), confirming, together with the broader free expansion peaks and foaming time processing windows, the local cell wall's melt strength increase of the PP-MMT nanocomposite foams.

## REFERENCES

1. F.P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
2. E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, and E. Manias, *Adv. Polym. Sci.*, **138**, 107 (1999).
3. P.C. Lebaron, Z. Wang, and T.J. Pinnavaia, *Appl. Clay. Sci.*, **15**, 11 (1999).
4. R.A. Vaia, G. Price, P.N. Ruth, H.T. Nguyen, and J. Lichtenhan, *Appl. Clay. Sci.*, **15**, 67 (1999).
5. M. Biswas and S. Sinha Ray, *Adv. Polym. Sci.*, **155**, 167 (2001).
6. E.P. Giannelis, *Appl. Organomet. Chem.*, **12**, 675 (1998).
7. R.K. Bharadwaj, *Macromolecules*, **34**, 1989 (2001).
8. P.B. Messersmith and E.P. Giannelis, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
9. B.C. Ku, D. Froio, D. Steeves, D.W. Kim, H. Ahn, J.A. Tatto, A. Blumstein, J. Kumar, and L.A. Samuelson, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **41**, 1401 (2004).
10. J.W. Gilman, T. Kashiwagi, and J.D. Lichtenhan, *SAMPE J.*, **33**, 40 (1997).
11. J.W. Gilman, *Appl. Clay. Sci.*, **15**, 31 (1999).
12. S. Bourbigot, M. LeBras, F. Dabrowski, J.W. Gilman, and T. Kashiwagi, *Fire. Mater.*, **24**, 201 (2000).
13. J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris Jr., E. Manias, E.P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, and S.H. Phillips, *Chem. Mater.*, **12**, 1866 (2000).
14. R.A. Vaia and E.P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 7990 (1997).
15. J.Y. Lee, A.R.C. Baljon, R.F. Loring, and A.Z. Panagiopoulos, *J. Chem. Phys.*, **109**, 10321 (1998).
16. A.C. Balazs, C. Singh, E. Zhulina, and Y. Lyatskaya, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 651 (1999).
17. V.V. Ginzburg and A.C. Balazs, *Macromolecules*, **32**, 5681 (1999).
18. V.V. Ginzburg, C. Singh, and A.C. Balazs, *Macromolecules*, **33**, 1089 (2000).
19. D. Kuznetsov and A.C. Balazs, *J. Chem. Phys.*, **112**, 4365 (2000).
20. J.Y. Lee, A.C.R. Baljon, D.Y. Sogah, and R.F. Loring, *J. Chem. Phys.*, **112**, 9112 (2000).
21. C. Singh and A.C. Balazs, *Polym. Int.*, **49**, 469 (2000).
22. Y.H. Lee, W.G. Zheng, C.B. Park and M. Kontopoulou, SPE, ANTEC Tech. Pap., Paper 102105, Boston, MA, May 1-4 (2005).
23. S. Sinha Ray and M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539 (2003).
24. K. Yang, Y. Huang, and J.-Y. Dong, *Polymer*, **48**, 6254 (2007).
25. C. Zeng, X. Han, L. James Lee, K.W. Koelling, and D.L. Tomasko, *Adv. Mater.*, **15**, 1743 (2003).
26. E. Zhulina, C. Singh, and A.C. Balazs, *Langmuir*, **15**, 3935 (1999).
27. M.A. Scott, K.A. Carrado, and P.K. Dutta, *Handbook of Layered Materials*, Marcel Dekker, New York (2004).
28. F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, and R. Gorga, *J. Comp. Mater.*, **40**, 1511 (2006).
29. T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, and J.S. Parent, *Polymer*, **43**, 5483 (2002).
30. C.M. Koo, H.T. Ham, S.O. Kim, K.H. Wang, I.J.C.-C. Kim, and W.-C. Zin, *Macromolecules*, **35**, 5116 (2002).
31. J. Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska, and N. Krasnikowa, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1115 (2005).
32. M.A. Rodríguez-Pérez, *Adv. Polym. Sci.*, **184**, 97 (2005).
33. Zotefoams, *High Perform. Polym.*, **2** (1999).
34. R.R. Puri and K.T. Collington, *Cell. Polym.*, **7**, 219 (1988).
35. J.A. Martínez-Díez, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, L.O. Arcos y Rábago, and O.A. Almanza, *J. Cell. Plast.*, **37**, 21 (2001).
36. C.B. Park and L.K. Cheung, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 1 (1997).
37. A. Nojiri, T. Sawasaki, and T. Koreeda, U.S. Patent 4,424,293 (1984).
38. A. Nojiri, T. Sawasaki, T. Konishi, S. Kudo, and S. Onobori, *Frukawa Rev.*, **34**, 2 (1982).
39. Y.D. Lee and L.F. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4639 (1986).
40. S. Kitagawa, T. Nakayama, and M. Isono, U.S. Patent 4,766,159 (1987).
41. J.J. Park, L. Katz, and N.G. Gaylord, U.S. Patent 5,149,579 (1992).
42. J.J. Park, L. Katz, and N.G. Gaylord, U.S. Patent 5,116,881 (1991).
43. E.M. Philips, K.E. McHugh, and M.B. Bradley, *Kunststoffe*, **82**, 671 (1992).
44. P. Spital, C.W. Macosko, and A. Sahnoun, *Soc. Plast. Eng. Tech. Pap. ANTEC*, 1792 (2002).

45. S.K. Goel and E.J. Beckman, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1137 (1994).
46. Y.H. Lee, C.B. Park, K.H. Wang, and M.H. Lee, SPE, ANTEC Tech. Pap., Paper 102100, Boston, MA, May 1–4 (2005).
47. W.G. Zheng, Y.H. Lee, and C.B. Park, *J. Cell. Plast.*, **42**, 271 (2006).
48. H.H. Winter, G. Gappert, and H. Ito, *Macromolecules*, **35**, 3325 (2002).
49. N.S. Ramesh, D.H. Rasmussen, and G.A. Campbell, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1685 (1994).
50. S.K. Dey, P. Natarajan, and M. Xanthos, *SPE ANTEC Tech. Pap.*, **42**, 1955 (1996).
51. C.B. Park, L.K. Cheung, and S.-W. Song, *Cell. Polym.*, **17**, 221 (1998).
52. N. Fukushima, Y. Kitagawa, T. Okumura, and K. Sakakura, U.S. Patent 4,522,955 (1982).
53. C.P. Park, U.S. Patent 5,348,795 (1994).
54. G. Wilkers, J. Stimler, K. Bly, H. Dunbar, and E. Uhl, U.S. Patent 5,817,705 (1996).
55. H.E. Naguib, S.W. Song, C.B. Park, and Y.J. Byon, *SPE ANTEC Tech. Pap.*, **46**, 1867 (2000).
56. H.E. Naguib, C.B. Park, P.C. Lee, D. Xu, and N. Reichelt, *J. Cell. Plast.*, **39** (2003).
57. W.G. Zheng, Y.H. Lee, and C.B. Park, SPE, ANTEC Tech. Pap., Paper 103069, Charlotte, NC, May 7-11 (2006).
58. W.G. Zheng, Y.H. Lee, and C.B. Park, SAE World Congress, 06M-78, Detroit, Michigan, April 3–6 (2006).
59. W.G. Zheng and C.B. Park, SPE, ANTEC Tech. Pap., Paper 100839, Boston, MA, May 1-4 (2005).
60. J.I. Velasco, M. Antunes, O. Ayyad, J.M. López-Cuesta, P. Gaudon, C. Saiz-Arroyo, M.A. Rodríguez-Pérez, and J.A. de Saja, *Polymer*, **48**, 2098 (2007).
61. J.I. Velasco, M. Antunes, O. Ayyad, C. Saiz-Arroyo, M.A. Rodríguez-Pérez, F. Hidalgo, and J.A. de Saja, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 1658 (2007).
62. G.L.A. Sims and C. Khunniteekool, *Cell. Polym.*, **13**, 137 (1994).
63. M.A. Rodríguez-Pérez, O. Alonso, A. Duijsens, and J.A. de Saja, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **36**, 2587 (1998).
64. J. Kuhn and H.P. Ebert, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **35**, 1795 (1992).
65. L.J. Gibson and M.F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, Pergamon Press, Oxford, 32 (1988).
66. C.P. Park, "Polyolefin Foam," in *Polymeric Foams and Foam Technology, 2nd ed.*, D. Klemperer and V. Sendjarevic, Eds., Hanser, Munich, 256 (2004).
67. H. Humik, "Chemical Blowing Agents," in *Plastics Additives Handbook, 5th ed.*, H. Zweifel, Ed., Hanser, Munich, 702 (2001).
68. H.C. Jun, H.P. Lee, S.-C. Yi, K.O. Yoo, and S.C. Oh, *J. Fire Sci.*, **18**, 245 (2000).
69. Y. Chen and Q. Wang, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 280 (2007).
70. R.N. Jones and C. Sandorfy, *Chemical Applications of Spectroscopy*, Interscience Publishers Inc., New York (1956).
71. L.R. Glicksman, N.C. Hilyard, and A. Cunningham, *Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behavior*, Chapman & Hall, London (1994).
72. N.J. Mills and A.J. Gilchrist, *Cell. Plast.*, **33**, 264 (1997).

### 4.3.3.2. *Foaming behaviour, structure and properties of polypropylene nanocomposite foams.*

Hindawi Publishing Corporation  
Journal of Nanomaterials  
Volume 2010, Article ID 306384, 11 pages  
doi:10.1155/2010/306384

## Research Article

# Foaming Behaviour, Structure, and Properties of Polypropylene Nanocomposites Foams

M. Antunes, V. Realinho, and J. I. Velasco

*Departament de Ciència del Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya, C/ Colom 114, 08222 Terrassa, Barcelona, Spain*

Correspondence should be addressed to J. I. Velasco, jose.ignacio.velasco@upc.edu

Received 30 November 2009; Revised 25 February 2010; Accepted 2 April 2010

Academic Editor: Frank T. Fisher

Copyright © 2010 M. Antunes et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

This work presents the preparation and characterization of compression-moulded montmorillonite and carbon nanofibre-polypropylene foams. The influence of these nanofillers on the foaming behaviour was analyzed in terms of the foaming parameters and final cellular structure and morphology of the foams. Both nanofillers induced the formation of a more isometric-like cellular structure in the foams, mainly observed for the MMT-filled nanocomposite foams. Alongside their crystalline characteristics, the nanocomposite foams were also characterized and compared with the unfilled ones regarding their dynamic-mechanical thermal behaviour. The nanocomposite foams showed higher specific storage moduli due to the reinforcement effect of the nanofillers and higher cell density isometric cellular structure. Particularly, the carbon nanofibre foams showed an increasingly higher electrical conductivity with increasing the amount of nanofibres, thus showing promising results as to produce electrically improved lightweight materials for applications such as electrostatic painting.

## 1. Introduction

Although the increasing interest in the preparation and study of polyolefin foams, there is still lack of information regarding the characterization of rigid polypropylene foams thought for structural applications with typical relative densities, that is, the density of the foam divided by that of the respective solid, higher than 0.1. Hence the interest in preparing and studying new polypropylene-based foams by carefully controlling the expansion and final cellular structure [1].

Nowadays, the use of low-density PP foams is rather limited when compared to PE to situations where higher service temperatures or thermal stabilities are required. PE is cheaper and displays a wider range of molecular architectures, making it easier to reach the high melt strengths and extensibilities required for foaming. Also, the rubbery plateau of the polymer melt can be easily increased via cross-linking, that way it widens the optimum temperature window for stable foam production [1]. Contrarily, PP's linear structure makes it harder to foam due to its intrinsically low melt strength [2]. In order to achieve the high expansions required

for applications such as packaging, PP is often blended with other polyolefins, mainly low melting point ethylene copolymers such as EVA or ethylene-octene copolymers [3] or used as random copolymer with low ethylene content [4].

Some of the advantages of PP, such as its higher stiffness, strength, and better impact strength, only start to be relevant at higher foam densities ( $\rho > 100 \text{ kg/m}^3$ ). That is why medium density PP foams have been considered in this work. Nevertheless, even at these relatively high densities, the use of PP requires the improvement of its melt resistance. This was possible with the development of long-chain branching modified grades, conventionally known as high melt strength polypropylenes (HMS-PP). The use of these polypropylenes has been shown to improve the volume expandability and cell uniformity, retard cell coalescence, and increase the expansion ratio, globally broadening the optimum foaming processing window [5, 6].

Four basic foaming processes are commonly used to produce PP foams: (1) direct extrusion, where a foam is directly obtained by sudden decompression at the exit of an extrusion die [7, 8]; (2) injection, where expansion is



adjusted inside a closed injection mould; (3) compression moulding, where the material is foamed by simultaneously applying heat and pressure and later expanding the material by sudden decompression, conventionally using exothermic chemical blowing agents such as azodicarbonamide (ADC) [9]; (4) batch foaming, where the material is foamed by initially dissolving  $N_2$  or  $CO_2$  in the solid polymer inside high pressure reactors and afterwards expanding the material by heating at low pressure above the glass transition temperature of the polymer-gas mixture or by sudden pressure drop [10–12].

Due to its versatility, compression moulding was used in this work for the preparation of the medium-density polypropylene foams. It is a process that allows to control the expansion by varying the amount of ADC and processing parameters. Therefore, it enables the analysis of incorporating nanometric-sized reinforcements on the foaming behaviour, cellular structure, and final properties of the material and the effect of the foaming process on the particles' distribution and dispersion [6, 13]. With the disadvantage of presenting solid residues inherent to the thermal decomposition of ADC or an anisotropic cellular distribution with cells smaller close to the surface, foams produced using this technique may reach thicknesses as high as 10 cm with cell sizes in the micrometer range [8]. Comparatively, gas dissolution is a very time-consuming process due to the high times required for dissolving the gas, and the Mucell injection foaming process is rather limited to high density foams ( $>300 \text{ kg/m}^3$ ) [14]. Albeit the small moulds used in this work, these can be easily scaled-up to produce very complex foamed elements and components by replacing the mould, while in the case of injection, mould replacement would be very costly.

During the last couple of years, polymer nanocomposite foams have received increasing attention in both scientific and industrial communities [15]. It has been proven that small amounts of finely-dispersed nanoparticles may act as sites for bubble nucleation during the foaming process. Particularly, the cell density has been found to increase linearly with the clay concentration for low clay values [16, 17]. Besides, the highest cell density was obtained when the clay platelets were exfoliated, attained to a higher effective particle concentration and thus higher nucleation efficiency [16, 18]. In accordance with the higher cell densities, smaller cell sizes were obtained in the presence of the nanoparticles. Thus, the presence of exfoliated nanoparticles may result in finer cellular structures due to a combined bubble nucleation and melt strain hardening effects [19]. The nanometric size of the particles also increases the interaction with the polymer matrix, offering a high potential for local reinforcement, resulting in macroscopic mechanical enhancements. If one considers the micrometer or submicrometer thickness of the cell walls in foams, the extremely small size of the nanoparticles could locally act reinforcing them. In the case of layered-like nanoparticles such as montmorillonite, good barrier properties can also be expected by the nanosized-platelets limiting gas diffusion during the expansion and stabilization of the foam [15].

Several works have compared the mechanical properties of PVC and PS nanocomposite foams with that of the respective unfilled ones under tensile and compressive conditions [18, 20]. In all cases, using layered silicates such as montmorillonite or carbon nanofibres resulted in higher moduli and tensile strengths; in some cases the nanocomposite foams even display higher specific moduli than the solid unfilled material [21].

Therefore, the specific properties of the foams could be extended with the incorporation of low amounts of functional inorganic phases with high specific surface areas. With that in mind, two types of nanometric-sized reinforcements, montmorillonite, MMT [6, 22] and different amounts of carbon nanofibres, CNF [23, 24], were added to a PP-based foaming formulation, the nanocomposite materials later chemically foamed by compression moulding. The particular case of incorporating conductive nanofillers such as carbon nanofibres could result in the improvement of properties such as the electrical conductivity [25], thus contributing to the development of new lightweight electrically conductive materials.

## 2. Materials and Compounding

**2.1. Nanocomposite Preparation.** A PP material specifically formulated for foaming applications, referred to as PP, was prepared by meltcompounding using a corotating twin-screw extruder (Collin Knetter 25X36D, L/D = 36), 50 phr of a PP-HMS, and 50 phr of an extrusion grade-type with stearic acid (0.2 phr), talc (1.0 phr), and two different amounts of a chemical blowing agent, azodicarbonamide (1.5 and 3.5 phr). These two concentrations of ADC were used to reach the desired expansion ratios. A constant temperature of  $165^\circ\text{C}$  and screw speed of 160 rpm were used for all the materials.

The PP-HMS used was an especially modified long-chain branched PP with a density of  $0.902 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  and melt flow index (MFI) of 2.1 g/10 min at  $230^\circ\text{C}$  and 2.16 kg. The linear extrusion-grade type of PP had a density of  $0.905 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , and MFI of 5.8 g/10 min ( $230^\circ\text{C}$  and 2.16 kg). The azodicarbonamide (Porofor ADC/M-C1), with an ADC content of 99.1%, a density of  $1.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  and an average particle size of  $3.9 \pm 0.6 \mu\text{m}$ , was added to the polymer blend in the extruder.

In the case of the montmorillonite nanocomposite, a commercial masterbatch of 75 wt.% of PP with 25 wt.% of an octadecyl amine modified montmorillonite (Nanomer C32P) was melt-compounded with the PP material in the extruder so as to obtain a final nanocomposite with 5.0 phr of the modified montmorillonite (PP-MMT).

Three different carbon nanofibre-polypropylene nanocomposites (PP-CNF) were prepared by melt mixing in the twin screw extruder 5, 10, and 20 wt.% of carbon nanofibres with the previously mentioned PP matrix. The carbon nanofibres used in this work were highly graphitized submicron vapour grown carbon nanofibres, with a typical diameter of 20–80 nm, fibre length  $>30 \mu\text{m}$ , density of  $1.97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , specific surface area BET ( $N_2$ ) of



150–200 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, and electrical resistivity of 10<sup>-3</sup> Ω·m. The reason behind the preparation of these three nanocomposites lies on the interest in studying the electrical conductivity as a function of the amount of nanofibres.

The rather low processing temperatures (165°C) and high screw speeds (160 rpm) prevented the azodicarbonamide from thermally decomposing inside the extruder.

**2.2. Foaming Process.** Prior to foaming by thermal decomposition of the ADC (Figure 1(a)), solid discs of the different materials with a thickness of 3.5 mm and diameter of 74 mm were prepared by compression moulding the extruded pellets in a hot-plate press IQAP-LAP PL-15.

A one-step compression moulding process was used to foam the solid discs by placing them inside a circular mould (Φ = 74 mm) and heating at 195°C applying a pressure of 40 bar for 15 min using the hot-plate press (see Figure 1(b)).

**2.3. Testing Procedure.** Density of the several solids and foams was measured according to standard procedures (ISO 845).

The cellular structure of the foams was analyzed by scanning electron microscopy, SEM (JEOL JSM-5610). Samples were fractured at low temperature and made conductive by depositing a thin layer of gold. The average cell size ( $\phi$ ) and cell density were obtained using the intercept counting method [26]. Two different cell sizes were determined using the procedure presented in [13]:  $\phi_{VD}$  (VD: Vertical Direction), that is, the average cell size in the direction of pressure release and  $\phi_{WD}$  (Width Direction). The aspect ratio, AR (AR =  $\phi_{VD}/\phi_{WD}$ ), was determined using a representative cell population. Schematics showing specimen configurations and most characteristic cellular structure parameters are presented in Figure 2.

The morphology of the foamed nanocomposites was assessed from high-magnification SEM micrographs and using transmission electron microscopy, TEM (HITACHI H-800). For TEM, sheets with a typical thickness of 60 nm were cut using an ultramicrotome Ultracut E from Reichert-Jung.

Differential scanning calorimetry (DSC) was used to study the thermal characteristics of the matrix. A Perkin Elmer, Pyris 1 model with a glycol-based Perkin Elmer Intracooler IIP calorimeter was employed with samples weighting around 8.0 mg. The following program was used: heating from 30 to 200°C at 10°C/min and holding for 1 min to erase the thermal history, followed by cooling at 10°C/min from 200°C to 30°C and a second heating from 30 to 200°C (10°C/min). The crystallinity percentage ( $X_c$ ) was determined according to

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 w_p} \times 100, \quad (1)$$

where  $w_p$  is the weight fraction of PP,  $\Delta H_m$  is the melting enthalpy of the sample and  $\Delta H_m^0$  the theoretical, 100% crystalline polypropylene enthalpy (207.1 J/g [27]).

Polypropylene's crystalline characteristics were analyzed by wide angle X-ray scattering (WAXS). A Bruker D8 diffractometer with CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.154$  nm) operating at

45 kV and 40 mA was used. Scans were taken from 1 to 60° with a rotation step of 0.033° and a step time of 0.06 s.

Dynamic mechanical analysis (DMA) was used to measure the dynamic-mechanical properties and study the viscoelastic behaviour of the several foamed nanocomposites. A TA Instruments Q800 Dynamic Mechanical Analyzer was used and calibrated according to the standard procedure. The glass transition temperature ( $T_g$ ), storage modulus ( $E'$ ), and loss factor ( $\tan \delta$ ) were obtained in a three-point bending configuration using a span length of 50.00 mm. Two configurations, parallel (P) and perpendicular (N), respectively shown in Figures 2(c) and 2(d), were considered. Experiments were performed from -20 to 150°C at 2°C/min and 1 Hz. A static strain of 2% and dynamic of 0.02% with a preload force of 0.01 N and force track of 120% were chosen. Test specimens were prepared in a prismatic shape (see Figures 2(c) and 2(d)) with a nominal length of 55.00 ± 0.10 mm, width of 13.00 ± 0.10 mm, and thickness of 3.00 ± 0.05 mm (solids) and 3.50 ± 0.10 mm (foams). Three experiments were performed for each material. The values reported in the text ( $T_g$ ,  $E'$ , and  $\tan \delta$ ) are the average of these three experiments, and in all cases the standard deviation was lower than 5%.

The electrical conductivity of the several solid and foamed PP-CNF nanocomposites was measured as a function of frequency between 10<sup>-2</sup> and 10<sup>6</sup> Hz using a Novo-control impedance analyzer (HP 4192 A LF). A typical thickness of 130 μm and 1.5 mm was, respectively, used for the solid and foams. All the measurements were made by previously gold-coating the surfaces of the samples, as it has previously been shown to directly affect the measurement of the electrical conductivity [23]. Five experiments were performed for each material, in all cases the standard deviation being lower than 3%.

### 3. Results and Discussion

**3.1. Foaming Behaviour and Cellular Structure.** The material's code, density and respective gas ( $V_{gas}$ ), polypropylene ( $V_{PP}$ ) and filler ( $V_p$ ) volume fractions are presented in Table 1 alongside the most characteristic cellular structure results for all the foams.

As expected, the average cell size in VD and WD directions increased with foaming ( $> V_{gas}$ ). Results show that the cell size of the unfilled PP foams increased a lot faster than the PP-MMT ones for  $V_{gas}$  between 0.70 and 0.80 (between 250–550 μm for the first and ≈150–300 μm for the second, determined as the average of the cell sizes on both directions). The MMT particles reduced the cell sizes (compare Figure 3(a) with Figure 3(c)) and narrowed the cell size distribution (AR closer to 1). The nanoparticles acted as bubble nucleators in the early stages of foaming, locally increasing the melt strength and extensibility of the polymer, thus explaining the increasingly higher cell size differences between both foams.

A good intercalation/exfoliation of the nanoparticles was mainly obtained after foaming the material (see arrows showing partially exfoliated MMT platelets in Figure 3(d)

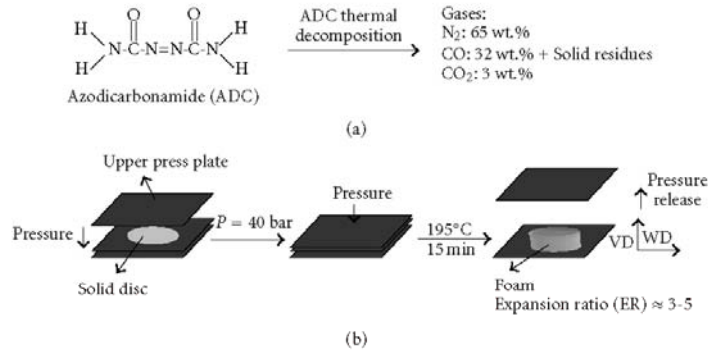


FIGURE 1: (a) Thermal decomposition of the ADC and (b) one-step compression moulding foaming process schematic. VD: Vertical direction of foaming; WD: Width direction.

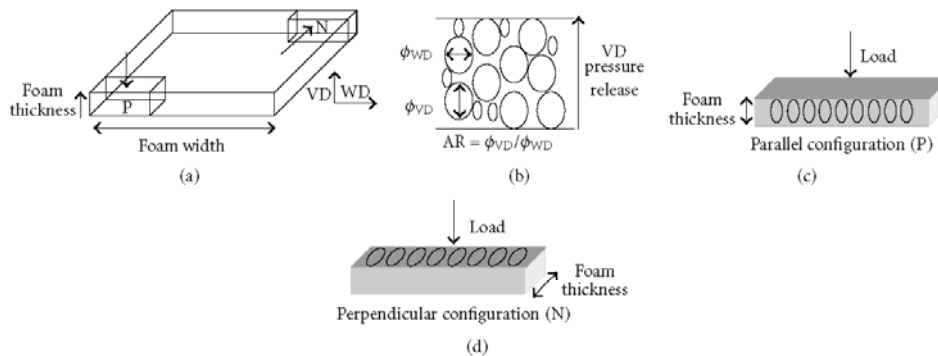


FIGURE 2: (a) Schematic showing specimen configurations; (b) characteristic cellular structure parameters; (c) parallel (P); (d) perpendicular (N) specimen configurations.

and the WAXS results shown later), thus supporting earlier results stating that foaming could come as a useful tool to exfoliate platelet-like structures such as montmorillonite [6, 16].

In the case of the carbon nanofibre-reinforced foams (PP-CNF), the cell size decreased for similar volume gas fractions with adding increasingly higher amounts of carbon nanofibres (see Table 1). Besides, the carbon nanofibres contributed to the formation of an isotropic cellular structure, that is, foams with aspect ratios close to 1. For similar expansion ratios ( $V_{\text{gas}} \approx 0.70$ ), a considerable cell size reduction was observed with increasing the amount of nanofibres from 550 to 250  $\mu\text{m}$ , respectively, for the 10 and 20 wt.% CNF foams. A typical SEM micrograph displaying the cellular structure of the PP-CNF foams is presented in Figure 3(b).

Also presented in Figure 3 are two TEM pictures obtained at different magnifications showing the dispersion of the carbon nanofibres in the PP matrix (Figures 3(e) and 3(f)). Although some aggregates were observed (see black circles), these were a lot scarcer than in similar thermoplastic carbon nanotube-reinforced composites [28], thus supporting the

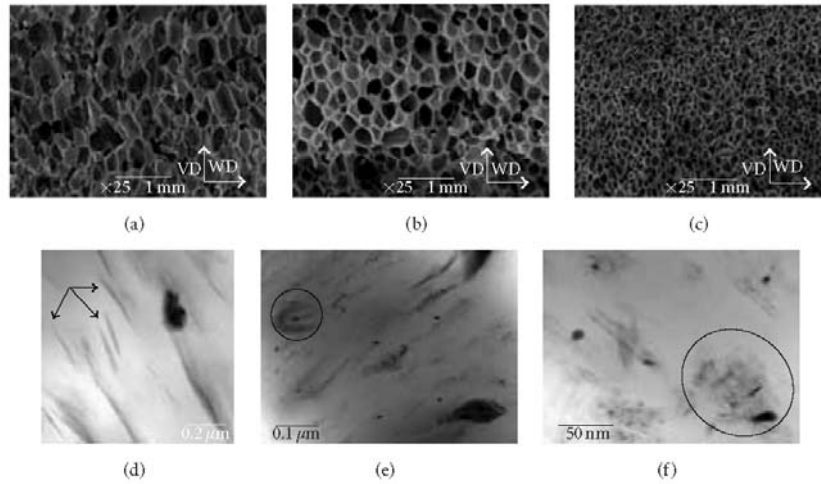
combined efficiency of the melt-mixing and foaming processes.

**3.2. Effects on the Crystalline Characteristics.** The X-ray scattering analysis allowed studying eventual effects induced by the foaming process and incorporation of both types of nanofillers on polypropylene's crystallinity. Typical WAXS spectra of the solid and foamed nanocomposites are shown in Figure 4.

A considerable intensity shift from polypropylene's (040) diffraction peak towards the (110) was found with foaming for all the materials. The intensity ratio between peaks,  $I(040)/I(110)$ , decreased for the unfilled PP from around 4 for the solid to 1.5 for the foam. A remarkable further decrease was found with foaming the nanocomposites: 1.4 to 0.9 and 1.5 to 0.9, respectively, for the MMT and CNF nanocomposite foams. This ratio is directly related to the arrangement of the  $b$  lattice parameter of the  $\alpha$ -monoclinic polypropylene crystal, a higher value being indicative of a preferential orientation parallel to the sample's surface [29]. Despite the crystal anisotropy induced during the preparation of the solid discs, especially noticeable for the

TABLE 1: Cellular characterization results of the unfilled (PP), montmorillonite (PP-MMT), and carbon nanofibre (PP-CNF) polypropylene foams.

Code	Foam density ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$V_{\text{gas}}$	$V_{\text{PP}}$	$V_{\text{p}}$	$\phi_{\text{VD}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\phi_{\text{WD}}$ ( $\mu\text{m}$ )	AR	Cell density ( $\text{cells}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
PP	$346 \pm 9$	0.62	0.38	—	$194 \pm 7$	$175 \pm 1$	1.1	$4.71 \times 10^4$
	$311 \pm 9$	0.66	0.34	—	$177 \pm 2$	$196 \pm 1$	0.9	$4.63 \times 10^4$
	$268 \pm 6$	0.71	0.29	—	$241 \pm 9$	$266 \pm 12$	0.9	$3.52 \times 10^4$
	$261 \pm 13$	0.72	0.29	—	$243 \pm 14$	$239 \pm 2$	1.0	$3.42 \times 10^4$
	$236 \pm 7$	0.75	0.25	—	$456 \pm 5$	$479 \pm 10$	1.0	$1.30 \times 10^4$
	$189 \pm 8$	0.80	0.20	—	$564 \pm 6$	$523 \pm 11$	1.1	$9.13 \times 10^3$
PP-MMT	$256 \pm 8$	0.72	0.28	0.003	$146 \pm 3$	$160 \pm 7$	0.9	$9.01 \times 10^4$
	$245 \pm 5$	0.73	0.27	0.003	$169 \pm 13$	$156 \pm 12$	1.1	$8.78 \times 10^4$
	$240 \pm 10$	0.74	0.26	0.003	$190 \pm 12$	$164 \pm 15$	1.2	$6.56 \times 10^4$
	$238 \pm 12$	0.74	0.25	0.003	$296 \pm 7$	$211 \pm 4$	1.4	$3.57 \times 10^4$
	$220 \pm 7$	0.76	0.24	0.003	$218 \pm 6$	$204 \pm 8$	1.1	$4.19 \times 10^4$
	$208 \pm 4$	0.78	0.22	0.003	$289 \pm 12$	$206 \pm 6$	1.4	$3.98 \times 10^4$
	$176 \pm 3$	0.81	0.19	0.002	$410 \pm 12$	$293 \pm 12$	1.4	$1.97 \times 10^4$
PP-CNF	$265 \pm 10$	0.70	0.29	0.01	$569 \pm 25$	$508 \pm 19$	1.1	$8.13 \times 10^3$
	$270 \pm 10$	0.69	0.29	0.02	$462 \pm 28$	$394 \pm 22$	1.2	$1.35 \times 10^4$
	$290 \pm 8$	0.68	0.29	0.03	$239 \pm 10$	$258 \pm 12$	0.9	$3.05 \times 10^4$

FIGURE 3: Typical SEM micrographs ( $\times 25$ ) of the (a) unfilled PP, (b) PP-CNF, and (c) PP-MMT nanocomposite foams; (d) typical TEM picture showing partial exfoliation of the MMT platelets; (e) and (f) TEM pictures showing CNF dispersion. VD: Vertical direction of foaming; WD: Width direction.

unfilled material ( $I(040)/I(110) \approx 4$ ), foaming reduced this preferential crystal orientation. Especially relevant is the fact that foaming totally erased all possible crystal orientation in the case of the nanocomposites ( $I(040)/I(110) \approx 1$ ).

Concerning polypropylene's crystallinity, the differences observed between the unfilled materials and the nanocomposites show that there is a less  $\alpha$ -crystal perfection in the pure PP foams than that in the solid (lower values of the full width at half maximum, FWHM). Contrarily, the nanoparticles promoted a higher crystalline perfection (lower FWHM values for the foams).

WAXS spectra were also used to ascertain the efficiency of the melt-mixing and foaming processes in guaranteeing an intercalated/exfoliated MMT nanocomposite morphology. Analyzing the (001) MMT peak, a lower diffraction angle was obtained for the foamed nanocomposite compared to its solid counterpart, indicating an increase in the interlayer distance ( $d_{001}$ ) from 2.99 nm to 4.01 nm. Nevertheless, the foaming process was not enough to promote a total exfoliation of the montmorillonite particles. Despite the decrease in intensity, the (001) peak still appeared for the foamed nanocomposite, as seen in Figure 4(b). In good agreement, TEM analysis showed that the typical morphology of the



foamed MMT nanocomposites consisted of mixed dispersed individual montmorillonite and stacks of montmorillonite platelets (see Figure 3(d)).

The PP-MMT nanocomposites showed a higher crystallization temperature and crystallinity than the unfilled polymer measured by DSC, indicating that the well-dispersed nanoparticles acted nucleating crystals. The same type of nucleating effect was observed with incorporating the carbon nanofibres, mainly noticeable for the higher amounts. Higher crystallization temperatures were observed with adding the montmorillonite nanoparticles as well as the carbon nanofibres: from 130.2 and 126.7°C corresponding, respectively, to the beginning and maximum of the crystallization peak of the unfilled PP to 135.3 and 132.9°C for the PP-MMT nanocomposite and 135.6 and 131.8°C for the 20 wt.% CNF material. In the case of the PP-CNF nanocomposites, the crystallization temperature measured at the maximum steadily increased around 2°C with adding the nanofibres: from the 126.7°C of PP, to 128.8°C (5 wt.% CNF), 129.6°C (10 wt.% CNF), and 131.8°C (20 wt.% CNF). The crystallinity increased from the 46.2% of the material without nanofiller to 49.0% for the PP-MMT nanocomposite and 46.5, 48.9, and 49.6%, respectively, for the 5, 10, and 20 wt.% CNF materials. See Figure 5 for comparison between the unfilled and 20 wt.% CNF foams.

**3.3. Dynamic-Mechanical Thermal Analysis.** Typical DMA curves of the several foamed nanocomposites are presented in the two considered measured directions, that is, parallel (P) and perpendicular (N) to the foam's surface, in Figure 6.

At low strain values, the main mechanisms governing the materials response are bending and stretching of the cell walls, thus enabling the study of the viscoelastic relaxations of the polymer matrix. Such is the case of the glass transition temperature ( $T_g$ ), that accounts for the glass-rubber relaxation of the amorphous portions of the material. Considering that all the foams analyzed here displayed similar expansion ratios, it was possible to analyze the effects of the MMT nanoparticles and carbon nanofibres on the viscoelastic behaviour of the foams.

In the case of the CNF-reinforced nanocomposites, as seen in Table 2, the glass transition temperature ( $T_g$ ) raised with increasing the amount of nanofibres, from the 5.2°C of the 5 wt.% CNF solid to the 7.3 and 7.5°C, respectively, of the 10 and 20 wt.% CNF solid nanocomposites. This is the direct result of a higher crystallinity (lower amorphous fraction) and less matrix mobility due to the presence of the nanofibres. Nevertheless, its value decreased with foaming for all the materials.

As expected, the storage modulus ( $E'$ ) increased with increasing the amount of carbon nanofibres. In the particular case of the foams, the storage modulus only slightly increased with CNF's content for similar relative densities. Nonetheless, the specific storage modulus, that is, the storage modulus relative to the foam's density, increased considerably with adding a higher amount of nanofibres (from the around 800 MPa·cm<sup>3</sup>/g of the 5 wt.% CNF foams to the

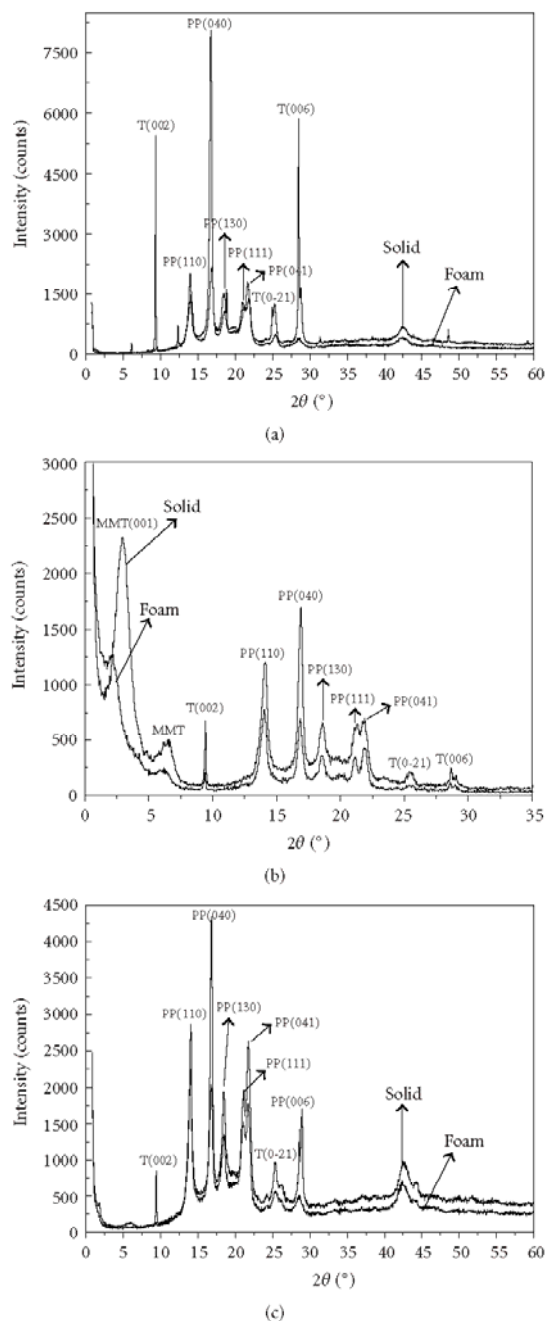


FIGURE 4: Typical WAXS spectra of the solid and foamed (a) unfilled PP, (b) PP-MMT and (c) PP-CNF nanocomposites.

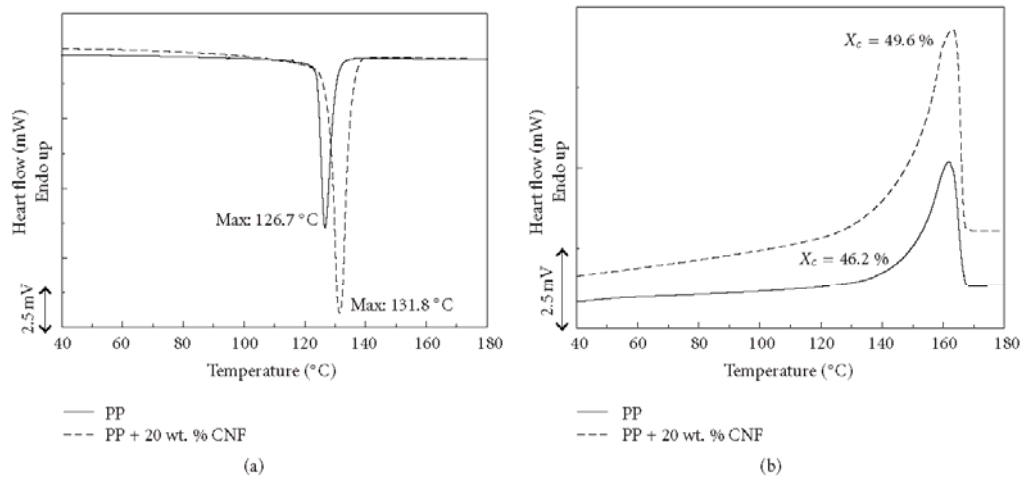


FIGURE 5: Comparative differential scanning calorimetry between the unfilled and 20 wt.% CNF PP foams showing (a) the peak's maximum crystallization temperatures and (b) crystallinity determination.

1200 MPa·cm<sup>3</sup>/g of the 20 wt.% CNF ones), indicating the carbon nanofibres efficiency as mechanical reinforcements.

Although displaying almost the same storage modulus than similar relative density unfilled PP foams, comparing the specific value, it is noticeable the reinforcement effect of the montmorillonite particles, with a more than 30% increase.

A parameter  $S$ , defined as the specific storage modulus in the parallel direction divided by that in the perpendicular direction was determined as to ascertain the isotropic mechanical properties of the foamed composites. As can be seen by the values presented in the last column of Table 2, the MMT- and CNF-reinforced foams presented a more isotropic mechanical behaviour, especially the PP-MMT nanocomposite foams, displaying an  $S$  value of 1, result of their finer isotropic-like cellular structure.

Generally speaking, the MMT nanocomposite foams displayed loss factor values ( $\tan \delta$ ) slightly higher than the unfilled ones. Taking into account the high densities of the nanocomposite foams and these less importance of the gas enclosed inside the cells, these slight differences may be attained to the different microstructures of the polymer present in the cell walls, as has been previously shown in the partially exfoliated MMT nanoparticles to induce a higher crystallinity and less crystal anisotropy in the PP.

**3.4. Electrical Conductivity Measurements.** The carbon nanofibres were initially added with the main objective of developing new conductive lightweight materials. With that in mind, measurements of the electrical conductivity of the several solid and foamed PP-CNF nanocomposites were performed over a wide range of frequencies.

Figure 7 presents the broadband electrical conductivity values of the several solid and foamed nanocomposites as a function of frequency.

In the case of a 5 wt.% CNF content the electrical conductivity of the solids and foams followed a linear behaviour with frequency characteristic of insulating materials such as PP ( $\sigma_{PP} \approx 10^{-16} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). This indicates that the electrical properties of the composite are being controlled by the matrix, as the nanofibres are clearly too far apart to allow electrical conduction. Nonetheless, for a 10 wt.% CNF concentration the materials started to show a characteristic electrical conduction behaviour, displaying a critical frequency ( $\nu_c$ ) below which conductivity gets frequency independent (known as the direct current conductivity,  $\sigma_{dc}$ ). For comparative purposes, the dc conductivity ( $\sigma_{dc}$ ) was always taken at the same frequency ( $10^{-1} \text{ Hz}$ ).

Comparatively, foams reached a dc conductivity value earlier than the solid materials. For instance, the 10 wt.% CNF foam displayed a value of  $1.06 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ , considerably higher than the  $1.22 \times 10^{-11} \text{ S/cm}$  of the respective solid. Nevertheless, this conductivity value is still low based on the theoretical value and amount of nanofibres as well as compared to other polymer systems [25]. In these cases, there is a critical concentration of filler, known as the percolation threshold,  $\phi_c$ , where the formation of a 3D conductive network results in an abrupt increase in the electrical conductivity [30]. It has been shown that the electrical efficiency of these conductive fillers depends on the presence of polymer chains between contacts, and particularly on local crystal formation. Electrical conduction considerably decreases in the crystalline regions compared to the amorphous ones, where ion conductivity is the dominating conduction mechanism [31–33]. These particularities act to the formation of electrical resistances between the nanofibres, limiting an effective electrical conduction by percolation. Under these conditions, a model based on tunnelling conduction fits better to the analyzed system, with the dc conductivity being depicted by  $\sigma_{dc} \propto \exp(-Ad)$

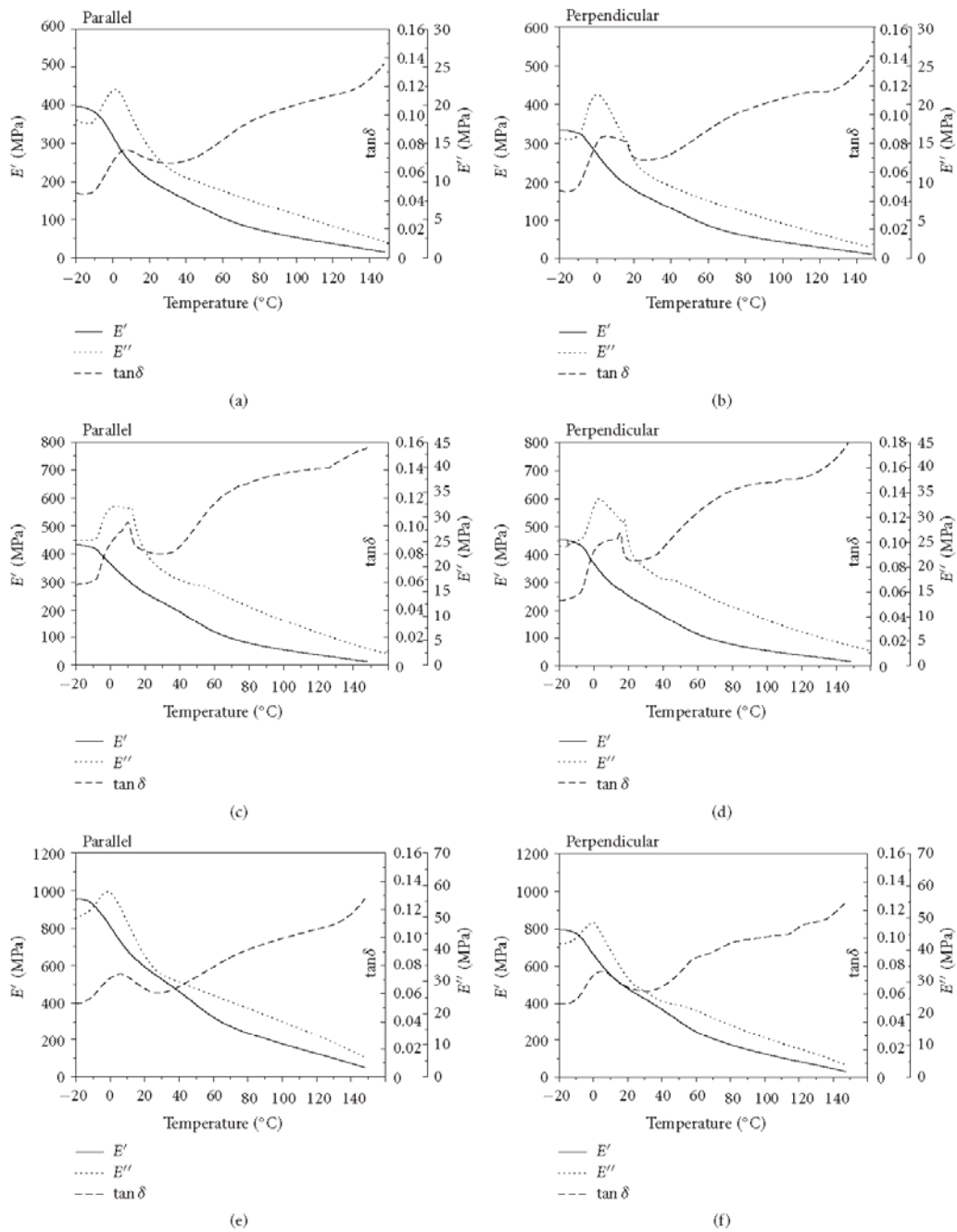


FIGURE 6: Typical DMA curves of the unfilled PP foams, (a) and (b); PP-MMT foams, (c) and (d); PP-20% CNF foams, (e) and (f).

TABLE 2: DMA results of the solid and foamed unfilled, MMT, and CNF-reinforced PP foams.

Material	Direction	$T_g^*$ (°C)	$E'$ at 20°C (MPa)	Specific modulus (MPa·cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	S
PP	Solid	5.4	1961.3	2114.4	—
	P	6.6	206.5	676.3	1.1
	N	4.7	179.9	589.2	
PP-MMT	Solid	6.0	2010.0	2152.0	—
	P	5.6	261.5	839.9	1.0
	N	5.9	252.7	823.1	
PP-5% CNF	Solid	5.2	1827.5	2006.0	—
	P	4.5	235.4	801.5	1.1
	N	2.5	209.6	713.6	
PP-10% CNF	Solid	7.3	2300.3	2532.6	—
	P	6.9	231.4	806.6	0.7
	N	5.2	328.6	1100.9	
PP-20% CNF	Solid	7.5	2732.7	2832.1	—
	P	4.5	543.5	1230.0	1.0
	N	4.3	473.6	1185.5	

\* $T_g$ —Glass transition temperature measured in  $\tan \delta$ .

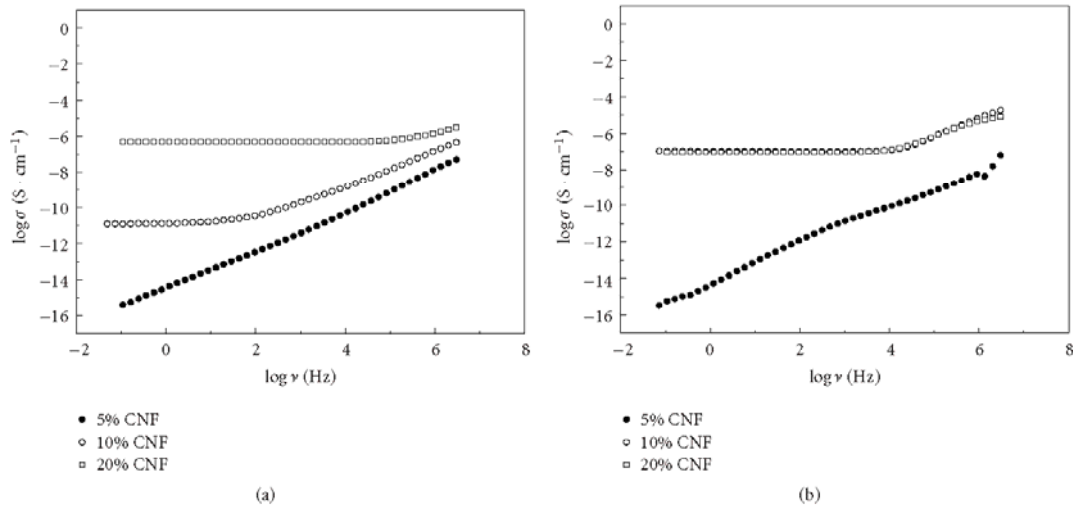


FIGURE 7: Broad-band electrical conductivity ( $\sigma$ ) as a function of frequency ( $\nu$ ) for the (a) solid, and (b) foamed PP-CNF nanocomposites.

[34, 35], where  $A$  is a tunnel parameter and  $d$  is the so-called tunnel distance. This predominant tunnelling conduction behaviour has been previously shown in other research works to be typical of carbon nanofibre polyolefin nanocomposites, due to fibre breaking during processing the dispersed short carbon nanofibres making it a lot harder to reach a direct contact between the fibres at low contents [36]. Using the tunnelling conduction approach, the theoretical critical concentration of nanofibres for electrical conduction for the nanocomposite foams was found to be 10 wt.% lower than the 12 wt.% determined for the solids, indicating that the foaming process is adding to a higher nanofibre functionality due to improved dispersion (see Figure 3(f)).

#### 4. Conclusions

This work presents the preparation and preliminary characterization of montmorillonite and carbon nanofibre-reinforced rigid polypropylene foams, with the objective of developing new multifunctional lightweight materials for structural applications.

Regarding the foaming behaviour and cellular structure of the foams, the incorporation of MMT and CNF resulted in finer isometric-like cellular structures, especially noticeable for the MMT nanocomposite foams. This was attained to a cell nucleation effect, supported by the higher crystallization temperatures and crystallinities. In the case of the PP-CNF foams, increasingly smaller cell sizes were observed



for similar expansion ratios with increasing the amount of nanofibres.

The nanofillers, adding to the foaming process, totally erased the preferential crystal orientation of the  $\alpha$ -PP's crystal observed in the unfilled solid and in a lesser extent in the unfilled PP foams ( $b$  lattice parallel to the sample's surface). Although the FWHM values of the unfilled PP increased with foaming, the incorporation of the nanofillers promoted the opposite effect, related to a higher crystalline perfection.

The dynamic-mechanical behaviour of the unfilled and nanocomposite polypropylene foams showed that the nanofillers acted as mechanical reinforcements, increasing the specific storage moduli of the foams. They also promoted a more isotropic-like mechanical behaviour, especially the MMT nanoparticles, related to a finer isotropic cellular structure of the nanocomposite foams.

As a previous step to the study of incorporating conductive nanofillers on the electrical conduction behaviour of PP foams, electrical conductivity measurements were performed on the different solid and foamed PP-CNF nanocomposites. Interesting results were found with foaming the nanocomposites, the foams displaying a higher electrical conductivity than their solid counterparts, indicating that foaming may come as a useful tool in creating an electrically-conductive network.

### Acknowledgments

The financial assistance from the Spanish Ministry of Science and Education for the project MAT2007-62956 is gratefully acknowledged. The authors would like to thank Professor Miguel Mudarra for all the help with the electrical conductivity measurements.

### References

- [1] M. A. Rodríguez-Pérez, "Crosslinked polyolefin foams: production, structure, properties, and applications," *Advances in Polymer Science*, vol. 184, pp. 97–126, 2005.
- [2] C. B. Park and L. K. Cheung, "A study of cell nucleation in the extrusion of polypropylene foams," *Polymer Engineering and Science*, vol. 37, no. 1, pp. 1–10, 1997.
- [3] Sekisui Alveo, *Product Guide*, Sekisui Alveo, Roermond, The Netherlands, 2003.
- [4] S. Tokuda and T. Kemmotsu, "Electron beam irradiation conditions and foam seat properties in polypropylene-polyethylene blends," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 46, no. 4–6, pp. 905–908, 1995.
- [5] P. Spitael, C. W. Macosko, and A. Sahnoun, "Extensional rheology of polypropylene and its effect on foaming of thermoplastic elastomers," in *Proceedings of the Annual Technical Conference (ANTEC '02)*, pp. 1792–1796, Society of Plastics Engineers, San Francisco, Calif, USA, 2002.
- [6] M. Antunes, J. I. Velasco, V. Realinho, and E. Solórzano, "Study of the cellular structure heterogeneity and anisotropy of polypropylene and polypropylene nanocomposite foams," *Polymer Engineering and Science*, vol. 49, no. 12, pp. 2400–2413, 2009.
- [7] N. Mills, *Polymer Foams Handbook. Engineering and Biomechanics Applications and Design Guide*, Elsevier, Oxford, UK, 1st edition, 2007.
- [8] D. Klemperer and V. Sendjarevic, *Polymeric Foams and Foam Technology*, Hanser, Munich, Germany, 2nd edition, 2004.
- [9] R. R. Puri and K. T. Collington, "The production of cellular crosslinked polyolefins. 2. The injection-molding and press molding techniques," *Cellular Polymer*, vol. 7, pp. 219–231, 1988.
- [10] UK Zotefoams. High Performance Polymers, October 1999.
- [11] D. Eaves, *Handbook of Polymer Foams*, Rapra Technology, Shawbury, UK, 2004.
- [12] M. Antunes, V. Realinho, and J. I. Velasco, "Study of the influence of the pressure drop rate on the foaming behaviour and dynamic-mechanical properties of CO<sub>2</sub> dissolution microcellular polypropylene foams," *Journal of Cellular Plastics*. In press.
- [13] J. I. Velasco, M. Antunes, O. Ayyad, et al., "Foaming behaviour and cellular structure of LDPE/hectorite nanocomposites," *Polymer*, vol. 48, no. 7, pp. 2098–2108, 2007.
- [14] J. E. Martini, N. P. Suh, and F. A. Waldman, US patent 4,473,665, 1984.
- [15] L. J. Lee, C. Zeng, X. Cao, X. Han, J. Shen, and G. Xu, "Polymer nanocomposite foams," *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp. 2344–2363, 2005.
- [16] C. Zeng, X. Han, L. J. Lee, K. W. Koelling, and D. L. Tomasko, "Polymer-clay nanocomposite foams prepared using carbon dioxide," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 20, pp. 1743–1747, 2003.
- [17] Y. Di, S. Iannace, E. Di Maio, and L. Nicolais, "Poly(lactic acid)/organoclay nanocomposites: thermal, rheological properties and foam processing," *Journal of Polymer Science—Part B*, vol. 43, no. 6, pp. 689–698, 2005.
- [18] X. Han, C. Zeng, L. J. Lee, K. W. Koelling, and D. L. Tomasko, "Extrusion of polystyrene nanocomposite foams with supercritical CO<sub>2</sub>," *Polymer Engineering and Science*, vol. 43, no. 6, pp. 1261–1275, 2003.
- [19] M. Okamoto, P. H. Nam, P. Maiti, et al., "Biaxial flow-induced alignment of silicate layers in polypropylene/clay nanocomposite foam," *Nano Letters*, vol. 1, no. 9, pp. 503–505, 2001.
- [20] M. Lee, B.-K. Lee, and K.-D. Choi, "Foam compositions of polyvinyl chloride nanocomposites," WO/2004/074357, International Application No.: PCT/KR2004/000328, 2004.
- [21] J. Shen, X. Han, and L. J. Lee, "Nucleation and reinforcement of carbon nanofibers on polystyrene nanocomposite foam," in *Proceedings of the 63rd Annual Technical Conference (ANTEC '05)*, vol. 7, pp. 117–121, November 2005.
- [22] M. Antunes, V. Realinho, A. B. Martínez, E. Solórzano, M. A. Rodríguez-Pérez, and J. I. Velasco, "Heat transfer of mineral-filled polypropylene foams," *Defect and Diffusion Forum*, vol. 297–301, pp. 990–995, 2010.
- [23] M. Antunes, J. I. Velasco, V. Realinho, and D. Arencón, "Characterization of carbon nanofibre-reinforced polypropylene foams," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, pp. 1241–1250, 2010.
- [24] M. Antunes, V. Realinho, E. Solórzano, M. A. Rodríguez-Pérez, J. A. de Saja, and J. I. Velasco, "Thermal conductivity of carbon nanofibre-polypropylene composite foams," *Defect and Diffusion Forum*, vol. 297–301, pp. 996–1001, 2010.
- [25] M. Shaffer and J. Sandler, "Carbon nanotube/nanofibre polymer composites," in *Processing and Properties of Nanocomposites*, S. Advani, Ed., pp. 1–59, World Scientific, River Edge, NJ, USA, 2006.



- [26] G. L. A. Sims and C. Khunniteekool, "Cell size measurement of polymeric foams," *Cellular Polymers*, vol. 13, no. 2, pp. 137–146, 1994.
- [27] B. Wunderlich, *Thermal Analysis*, Academic Press, New York, NY, USA, 1990.
- [28] J. Sandler, G. Broza, M. Nolte, K. Schulte, Y.-M. Lam, and M. S. P. Shaffer, "Crystallization of carbon nanotube and nanofiber polypropylene composites," *Journal of Macromolecular Science*, vol. 42, no. 3-4, pp. 479–488, 2003.
- [29] J. I. Velasco, C. Morhain, A. B. Martínez, M. A. Rodríguez-Pérez, and J. A. de Saja, "The effect of filler type, morphology and coating on the anisotropy and microstructure heterogeneity of injection-moulded discs of polypropylene filled with aluminium and magnesium hydroxides. Part 1. A wide-angle X-ray diffraction study," *Polymer*, vol. 43, no. 25, pp. 6805–6811, 2002.
- [30] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor & Francis, London, UK, 2nd edition, 2003.
- [31] P. Pötschke, M. Abdel-Goad, I. Alig, S. Dudkin, and D. Lellinger, "Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites," *Polymer*, vol. 45, no. 26, pp. 8863–8870, 2004.
- [32] I. Alig, S. M. Dudkin, W. Jenninger, and M. Marzantowicz, "Ac conductivity and dielectric permittivity of poly(ethylene glycol) during crystallization: percolation picture," *Polymer*, vol. 47, p. 1722, 2006.
- [33] I. Alig, D. Lellinger, S. M. Dudkin, and P. Pötschke, "Conductivity spectroscopy on melt processed polypropylene-multiwalled carbon nanotube composites: recovery after shear and crystallization," *Polymer*, vol. 48, no. 4, pp. 1020–1029, 2007.
- [34] E. K. Sichel, J. I. Gittleman, and P. Sheng, "Tunneling conduction in carbon-polymer composites," in *Carbon Black Polymer Composites: The Physics of Electrically Conducting Composites*, E. K. Sichel, Ed., Marcel Dekker, New York, NY, USA, 1982.
- [35] N. Ryvkina, I. Tchmutin, J. Vilčáková, M. Pelíšková, and P. Sába, "The deformation behavior of conductivity in composites where charge carrier transport is by tunneling: theoretical modeling and experimental results," *Synthetic Metals*, vol. 148, no. 2, pp. 141–146, 2005.
- [36] A. Linares, J. C. Canalda, M. E. Cagiao, et al., "Broad-band electrical conductivity of high density polyethylene nanocomposites with carbon nanoadditives: multiwall carbon nanotubes and carbon nanofibers," *Macromolecules*, vol. 41, no. 19, pp. 7090–7097, 2008.



4.3.3.3. *Heat transfer of mineral-filled polypropylene foams.*

*Defect and Diffusion Forum Vols. 297-301 (2010) pp 990-995*  
*Online available since 2010 Apr 13 at [www.scientific.net](http://www.scientific.net)*  
 © (2010) Trans Tech Publications, Switzerland  
 doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.297-301.990



### Heat Transfer of Mineral-Filled Polypropylene Foams

M. Antunes<sup>1</sup>, V. Realinho<sup>1</sup>, A.B. Martínez<sup>1</sup>, E. Solórzano<sup>2,3</sup>,  
 M.A. Rodríguez-Pérez<sup>2</sup> and J.I. Velasco<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya, C/ Colom 114,  
 E-08222 Terrassa (Barcelona), Spain

<sup>2</sup> Cellular Materials Laboratory (CellMat), Condensed Matter Physics Department,  
 University of Valladolid, E-47011 Valladolid, Spain

<sup>3</sup> SF-3 Dept., Helmholtz-Zentrum Berlin, Glienicker Strasse 100, D-14190, Berlin, Germany

marcelo.antunes@upc.edu; vera.realinho@upc.edu; antonio.martinez@upc.edu;  
 esolo@fmc.uva.es; marrod@fmc.uva.es; jose.ignacio.velasco@upc.edu

**Keywords:** Thermal conductivity, polypropylene, foams, magnesium hydroxide, montmorillonite

**Abstract.** The thermal conductivity of unfilled polypropylene foams produced using different foaming processes has previously been demonstrated to be mainly affected by the foam's bulk density [1]. The influence of adding inorganic particles is now studied, with the thermal conductivity of the mineral-filled PP foams being determined using the Transient Plane Source Method (TPS). To this end, two different fillers were used. The incorporation of high amounts (50 and 70 wt.%) of magnesium hydroxide resulted in considerably higher thermally conductive foamed materials, with interesting thermal anisotropies being observed for the higher expansion ratio foams. On the contrary, adding montmorillonite (MMT) nanoparticles did not considerably alter the thermal conductivity of the foams, their value being mainly affected by the relative density.

#### Introduction

The thermal conduction behaviour of cellular materials is a strong function of their bulk density, density distribution and cellular structure (cell size and aspect ratio), as well as, in the case of adding particles, filler's orientation, distribution and dispersion, all with a significant influence on the heat transfer mechanisms and thus on the values of the thermal conductivity [2-4].

Previous results regarding the thermal conduction behaviour of unfilled PP-based foams demonstrated that the thermal conductivity was a function of the foam's bulk density, only slight differences being found between foams with different cellular structures in the low relative density range (< 0.2). Above 0.2 the thermal conductivity was similar for all the PP foams [1].

Adding to the possible advantages of reducing the density of the produced materials by foaming the matrix and thus extending the specific range of properties, there is also a considerable interest in extending even further the properties by incorporating mineral reinforcements. These would allow regulating certain properties of the foamed materials, such as flame retardancy or thermal conduction, at the same time maintaining the low density of the composite material by controlling the expansion of the base matrix. Thus, and following some of our previous results with unfilled PP foams, it comes as a natural step to study the thermal conduction behaviour of PP-based foams reinforced with different types of mineral reinforcements.

One of the most commonly used micrometric-sized reinforcements for improving the flame retardancy of PP is magnesium hydroxide. Magnesium hydroxide acts liberating water by an endothermic reaction at around 340°C, thus delaying ignition, diluting any combustible gases and inhibiting oxygen from aiding to the combustion of the polymer matrix [5]. This work considers the addition of high amounts of magnesium hydroxide to a PP-based material specifically formulated for foaming applications, the final foamed materials being compared to the afore mentioned unfilled PP-foams in terms of their cellular structure and thermal conduction behaviour.

Alongside Mg(OH)<sub>2</sub>, an organically-modified montmorillonite (MMT), a type of smectite layered silicate, was also added to the same PP-based matrix, the material later foamed and characterized. Montmorillonite is formed by individual platelets with a thickness around 1 nm and lateral



dimensions up to 1  $\mu\text{m}$ , held together by Van der Waals secondary bonds and electrostatic forces [6], displaying a high ion exchange capacity and surface area around 750  $\text{m}^2/\text{g}$  [7]. Previously [8] it has been shown that an adequate dispersion of these nanoclays affects the foaming behaviour and cellular structure of compression-moulded PP foams. The foams exhibited a broader foaming time processing window, a more isometric cellular structure and decreased open-cell contents.

This work focuses in comparing the cellular structure and thermal conduction behaviour of different unfilled and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and MMT-reinforced PP compression-moulded medium density foams. Also, theoretical models based on the thermal conductivity of the three different phases (air, polymer and filler) were used to estimate the thermal conduction behaviour of the foamed composite materials and compared to the values determined experimentally.

### Experimental

**Materials and compounding.** A PP-based matrix specifically formulated for foaming applications, and referred to as PP, was used for all the materials, consisting in a co-rotating twin-screw extruder melt-compounded mix of a high melt strength polypropylene, PP-HMS (50.0 parts per hundred of resin, phr), and an extrusion grade-type (50.0 phr).

The montmorillonite composites (PP-MMT) were prepared by adding the MMT (5.0 phr) to the previously mentioned PP matrix in the form of a commercial masterbatch. In this masterbatch the MMT was modified with an octadecyl amine cation, the effective MMT content being determined considering a weight loss of 32 wt.% due to the burning of this cation.

Likewise, two magnesium hydroxide PP composites, 50 and 70 wt.%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , hereafter respectively referred to as PP50Mg and PP70Mg, were prepared by adding *in-situ* the filler in the form of powder (particle size,  $d_{90} = 2.4\text{-}4.4 \mu\text{m}$ ) to the extruder during the melt-compounding stage.

In all cases azodicarbonamide (ADC), with an average particle size of  $3.9 \pm 0.6 \mu\text{m}$ , was added as chemical blowing agent in different amounts depending on the desired final foam density. All the melt-compounded extrudates were water-cooled and pelletized.

**Foaming process.** Cubic samples of the solid reference materials approximately 34 mm in side were directly cut from compression-moulded discs with a thickness of 8.5 mm and diameter of 74 mm, prepared in a hot-plate press (IQAP-LAP PL-15) from the pelletized extrudates. A one-step compression-moulding foaming process was used. Previously to their foaming, the different pelletized composite materials had to be compression-moulded into discs, using the same process as with the unfoamed ones. Afterwards, these discs were allowed to foam by applying a heating temperature of 180  $^{\circ}\text{C}$ , a pressure of 40 bar and varying the foaming time from 15 to 45 min.

**Testing procedure.** Density of the several solids and foams was measured according to standard procedures (ISO 845).

The cellular structure of the several foams was analyzed using a JEOL JSM-5610 scanning electron microscope (SEM). Samples were prepared by fracturing at low temperature and sputter depositing a conductive thin layer of gold. Both the average cell size ( $\phi$ ) and cell density were obtained from low-magnification micrographs using the intercept counting method [9]. Two different cell sizes were determined:  $\phi_{\text{VD}}$ , with VD stating for Vertical Direction (pressure release direction), and  $\phi_{\text{WD}}$  (Width Direction). The aspect ratio (AR), defined as the ratio between the highest ( $\phi_{\text{VD}}$ ) and smallest ( $\phi_{\text{WD}}$ ) cell sizes, was assessed for the different foams using a representative cell population.

A Hot Disk model analyzer based on the Transient Plane Source (TPS) method was used to measure the thermal conductivity ( $\lambda$ ) as well as estimate possible differences between the axial ( $\lambda_{\text{axial}}$ ) and radial ( $\lambda_{\text{radial}}$ ) thermal conductivity components. Experiments were performed with a sensor radius of 3.189 mm. The power output and measured time were optimized according to the thermal characteristics of each sample and varied between 0.006-0.032 W and 15-25 s, respectively. Five experiments were performed for each sample set-up at room temperature. The calculations of the thermal properties were performed using the Hot Disk software v.5.6 [10,11].



### Results and discussion

**Foaming behaviour and cellular structure.** The material's code, foam density and respective gas ( $V_{\text{gas}}$ ), polymer ( $V_{\text{pol}}$ ) and filler ( $V_{\text{par}}$ ) volume fractions are presented in Table I alongside the most characteristic cellular structure characterization results.

Table I. Cellular structure characterization results of the studied foams

Material code	Foam density [g/cm <sup>3</sup> ]	$V_{\text{gas}}$	$V_{\text{pol}}$	$V_{\text{par}}$	$\Phi_{\text{VD}}$ [μm]	$\Phi_{\text{WD}}$ [μm]	AR	Cell density [cells/cm <sup>3</sup> ]
PP	0.446	0.52	0.48	-	170	180	0.9	$3.91 \times 10^4$
	0.444	0.52	0.48	-	174	175	1.0	$4.52 \times 10^4$
	0.422	0.54	0.46	-	187	194	1.0	$4.70 \times 10^4$
	0.346	0.62	0.38	-	194	175	1.1	$4.71 \times 10^4$
	0.311	0.66	0.34	-	177	196	0.9	$4.63 \times 10^4$
	0.268	0.71	0.29	-	241	266	0.9	$3.52 \times 10^4$
	0.261	0.72	0.29	-	243	239	1.0	$3.42 \times 10^4$
	0.236	0.75	0.25	-	456	479	1.0	$1.30 \times 10^4$
PP-MMT	0.189	0.80	0.20	-	564	523	1.1	$9.13 \times 10^3$
	0.256	0.72	0.28	0.003	146	160	0.9	$9.01 \times 10^4$
	0.245	0.73	0.27	0.003	169	156	1.1	$8.78 \times 10^4$
	0.240	0.74	0.26	0.003	190	164	1.2	$6.56 \times 10^4$
	0.238	0.74	0.25	0.003	296	211	1.4	$3.57 \times 10^4$
	0.220	0.76	0.24	0.003	218	204	1.1	$4.19 \times 10^4$
	0.208	0.78	0.22	0.003	289	206	1.4	$3.98 \times 10^4$
	0.176	0.81	0.19	0.002	410	293	1.4	$1.97 \times 10^4$
PP-50Mg	0.377	0.64	0.28	0.08	792	954	0.8	$2.43 \times 10^4$
	0.359	0.66	0.27	0.08	984	765	1.3	$3.24 \times 10^3$
	0.279	0.73	0.21	0.06	809	579	1.4	$5.20 \times 10^3$
	0.251	0.75	0.19	0.05	889	544	1.6	$4.83 \times 10^3$
	0.211	0.79	0.16	0.04	671	203	3.3	$2.90 \times 10^3$
PP-70Mg	0.794	0.34	0.42	0.23	169	182	0.9	$6.77 \times 10^4$
	0.673	0.43	0.38	0.20	206	195	1.1	$3.62 \times 10^4$

The volume fractions of gas varied between the 0.35 of PP70Mg and the 0.80 of some of the low density PP, PP-MMT and PP50Mg compression-moulded foams. Typical SEM pictures of the cell-characterized foams are presented in Fig. 1. Due to the fact that the same type of foaming process was used for all the analyzed foams, the average cell sizes are somewhat similar, PP-MMT foams showing smaller cell sizes (between 140 and 300 μm, as seen in Fig. 1(e) and (f)) and a more isometric cellular structure when compared to the respective unfilled PP foams (cell sizes between 170 and 570 μm, Fig. 1(c) and (d)). The main differences regarding the cellular structure are observed for the PP50Mg, not only presenting globally higher cell sizes (from 670 to almost 1000 μm) but specially the low relative density foams showing a highly oriented cell structure (Fig. 1(a)).

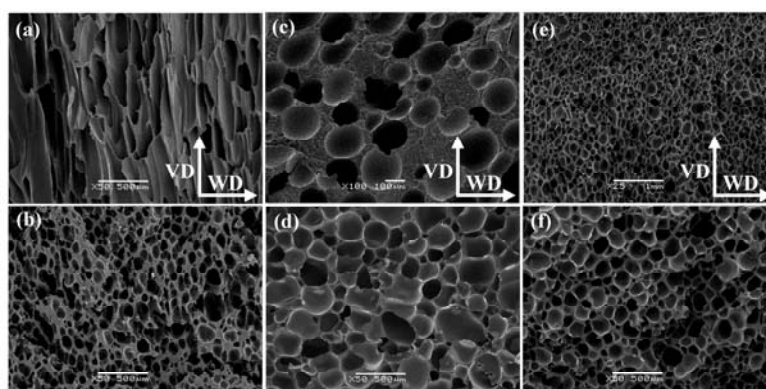


Fig. 1: SEM pictures of several of the foamed samples: (a) PP50Mg, showing induced cellular anisotropy due to foaming; (b) PP70Mg; (c) high and (d) low relative density unfilled PP foams; (e) high and (f) low relative density PP-MMT foams.

**Thermal conductivity.** The experimental thermal conductivities ( $\lambda_{exp}$ ) as well as the normalized ( $\lambda_{norm}$ ) and theoretical ( $\lambda_{theo}$ ) ones are presented in Table 2 for all the composite foams.

Table 2. Experimental ( $\lambda_{exp}$ ), theoretical ( $\lambda_{theo}$ ) and normalized ( $\lambda_{norm}$ ) thermal conductivity values

Material code	Relative density	$\lambda_{exp}$ [W/m·K]	$\lambda_{theo}$ [W/m·K]		$\lambda_{norm}$ [W/m·K]
			Model 1	Model 2	
PP	1	0.276	0.276	0.276	1
	0.49	0.133	0.147	0.147	0.482
	0.48	0.153	0.146	0.146	0.555
	0.46	0.138	0.141	0.141	0.501
	0.38	0.121	0.120	0.120	0.440
	0.34	0.096	0.111	0.111	0.348
	0.29	0.090	0.099	0.099	0.327
	0.29	0.090	0.097	0.097	0.327
	0.25	0.094	0.089	0.089	0.342
0.20	0.077	0.077	0.077	0.280	
PP-MMT	1	0.276	0.285	0.276	1
	0.28	0.098	0.098	0.096	0.356
	0.27	0.093	0.095	0.093	0.338
	0.26	0.089	0.094	0.092	0.322
	0.26	0.095	0.092	0.090	0.346
	0.24	0.084	0.088	0.086	0.306
	0.22	0.079	0.084	0.082	0.287
	0.19	0.071	0.075	0.073	0.259
PP-50Mg	1	0.599	0.599	0.599	1
	0.31	0.216	0.201	0.215	0.360
	0.29	0.213	0.193	0.206	0.355
	0.23	0.158	0.156	0.167	0.263
	0.20	0.158	0.143	0.153	0.264
	0.17	0.148	0.124	0.133	0.247
PP-70Mg	1	1.012	1.012	1.012	1
	0.55	0.510	0.570	0.596	0.504
	0.47	0.446	0.488	0.514	0.441

Two approaches were used to determine the theoretical thermal conductivity,  $\lambda_{theo}$ . The first considers the experimental thermal conductivity of the respective solid composite material (model 1) and the second separates the solid contribution in polymer matrix and filler (model 2):

$$\lambda_{theo}(\text{model 1}) = \lambda_{gas} V_{gas} + \xi \lambda_{comp} V_{comp} \quad (1)$$

$$\lambda_{theo}(\text{model 2}) = \lambda_{gas} V_{gas} + \xi (\lambda_{pol} V_{pol} + \lambda_{par} V_{par}) \quad (2)$$

where  $\lambda_{gas}$  is the conductivity of the gas filling the cells ( $\lambda_{air} = 0.026$  W/m.K [12]),  $\lambda_{comp}$ ,  $\lambda_{pol}$  and  $\lambda_{par}$  are respectively the conductivity of the solid composite, PP matrix and filler,  $V_{gas}$ ,  $V_{comp}$ ,  $V_{pol}$  and  $V_{par}$  are respectively the volume fractions of gas, composite, PP and filler, and  $\xi$  is a parameter that is related to the tortuosity of the cellular structure [13].

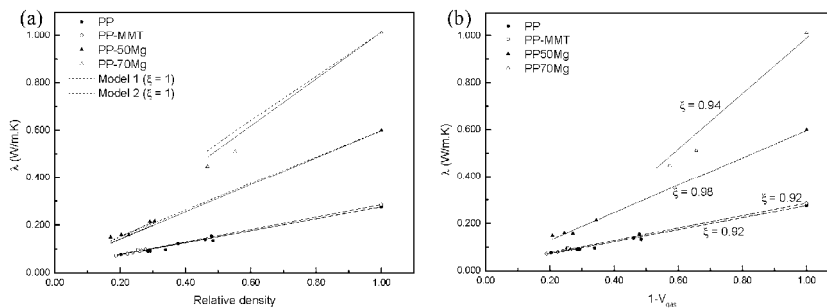


Fig. 2: (a) Comparative between the experimental thermal conductivities (symbols) and the theoretical ones determined using model 1 (straight lines) and model 2 (dashed lines); (b)  $\xi$  values determined for each foamed composite (Eq. 1).



Both the density and thermal conductivity have been normalized to those of the reference solid materials (respectively relative density and normalized thermal conductivity,  $\lambda_{norm}$ ), the plotted results being shown in Fig. 3.

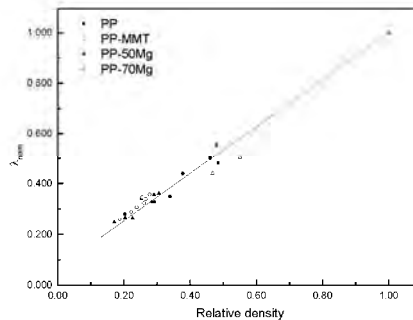


Fig. 3: Normalized thermal conductivity versus relative density for the studied samples.

Although PP50Mg foams followed the global behaviour with the relative density as the other composite foams, as shown in Fig. 3, some thermal conductivity differences were observed in the low relative density range, attained to the high cellular structure anisotropy, as seen in Fig. 1(a), the foam showing a VD-oriented cellular structure with an aspect ratio higher than 3.

In order to ascertain the possible combined influences of both cell and  $Mg(OH)_2$  orientations, the thermal conductivity of these highly anisotropic PP50Mg was also measured in the anisotropic mode of the Hot Disk analyzer, the global thermal conductivity being divided into two components, axial ( $\lambda_{axial}$ ) and radial ( $\lambda_{radial}$ ).

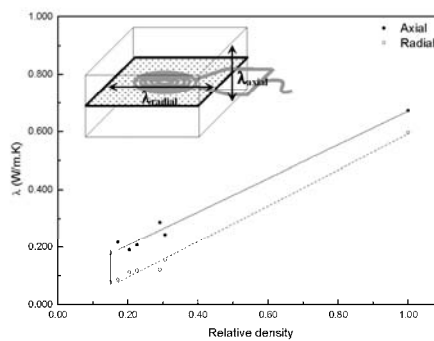


Fig. 4: Axial ( $\lambda_{axial}$ ) and radial ( $\lambda_{radial}$ ) thermal conductivity components for the PP50Mg composite foams.

As can be seen in Fig. 4, the thermal conductivity anisotropy, related to the quotient between the axial and radial thermal conductivity components ( $\lambda_{axial}/\lambda_{radial}$ ), increases with decreasing the relative density, i.e., with foaming, due to the previously stated higher induced cell anisotropy, reaching a maximum value of 2.5 for the lighter PP50Mg foam ( $0.211 \text{ g/cm}^3$ ).

### Conclusions

This work compares the cellular structure and thermal conduction behaviour of different unfilled and  $Mg(OH)_2$  and MMT-reinforced PP compression-moulded foams. Although similar cellular structures (cell sizes and aspect ratios) were assessed for the several foams, first of all a more isometric and finer cellular structure was observed for the PP-MMT foams when compared to the

respective unfilled ones and secondly the low relative density PP50Mg foams showed a highly oriented cell structure with higher cell sizes.

All the foams showed thermal conductivity values that fitted well to both of the theoretical proposed models: one considering a system formed by air and solid composite and a second one considering a three phase system (air, polymer matrix and filler), with all the unfilled and reinforced foams showing a theoretical tortuosity value ( $\xi$ ) slightly lower than 1, i.e., the mixtures rule ( $\xi = 1$ ) fitting well to the experimental data.

Although the global behaviour could be assessed using the above mentioned models, in order to analyze some of the slight differences observed in the low relative density range regarding the highly oriented PP50Mg foams, both axial and radial thermal conductivities were measured for these foams, results showing an increasingly higher thermal anisotropy due to the combined effects of both and induced cellular anisotropy and reduced relative density.

#### Acknowledgements

Financial assistance from the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN) for the project MAT2007-62956 is gratefully acknowledged.

#### References

- [1] M. Antunes, J.I. Velasco, V. Realinho, A.B. Martínez, M.A. Rodríguez-Pérez and J.A. de Saja: *Adv. Eng. Mater.* Vol. 21 (2009), p. 1.
- [2] L.R. Glicksman: in *Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour*, Chapter 5, N.C. Hilyard and A. Cunningham, Eds., Chapman and Hall, UK (1994).
- [3] A.G. Leach: *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol. 26, (1993), p. 733.
- [4] J. Shen, X. Han and L. James Lee: *J. Cell. Plas.* Vol. 42, (2006), p. 105.
- [5] J. Troitzsch: in *International Plastics Flammability Handbook*, Hanser Publishers, Munich, (1990), p. 22.
- [6] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto and R. Gorga: *J. Comp. Mater.* Vol. 40, (2006), p. 1511.
- [7] S.M. Auerbach, K.A. Carrado and P.K. Dutta (eds): *Handbook of Layered Materials*, Marcel Dekker, Inc., New York (2004).
- [8] M. Antunes, J. I. Velasco, V. Realinho and E. Solórzano: *Polym. Eng. Sci.* (2009), p.1.
- [9] G.L.A. Sims and C. Khunniteekool: *Cell. Polym.* Vol. 13, (1994), p. 137.
- [10] S.E. Gustafsson: *Rev. Sci. Inst.* Vol. 62, (1991), p. 797.
- [11] M. Gustavsson, E. Karawacki and S.E. Gustafsson: *Rev. Sci. Inst.* Vol. 65 (1994), p. 3856.
- [12] R.C. Weast: *Handbook of Chemistry and Physics*, 53<sup>rd</sup> ed, The Chemical Rubber Co., Ohio (1973).
- [13] L.J. Gibson and M.F. Ashby: *Cellular Solids*, 2<sup>nd</sup> ed, Cambridge University Press, Cambridge (1997), p. 285.

