



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

*Departamento de Física de la Materia Condensada Cristalografía y
Mineralogía*

Impacto y Fluencia en Espumas con Base Polietileno

Memoria Presentada por:

José Luis Ruiz Herrero

para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Valladolid:

Octubre 2004

Impacto y Fluencia en Espumas con Base Polietileno

José Luis Ruiz Herrero

Directores: *José Antonio de Saja Sáez*

Miguel Ángel Rodríguez Pérez

Memoria Presentada para optar al Grado de Doctor por la
Universidad de Valladolid.

Agradecimientos:

A lo largo de todo el tiempo que ha durado mi trabajo, he recibido la amable y generosa ayuda de muchas personas. Quisiera en principio expresar mi gratitud al profesor José Antonio de Saja Sáez, director del mismo por darme una oportunidad, por su apoyo, desvelos y audacia. Agradecer a mi codirector, el profesor Miguel Ángel Rodríguez Pérez, su paciencia, amabilidad y apoyo incondicional.

Esta investigación no hubiese sido posible sin el apoyo y la colaboración de las empresas MICROCEL S.A. (Burgos) y O.K. COMPANY S.A. (Gavá, Barcelona) que proveyeron las muestras de espumas analizadas. Especialmente me gustaría agradecer a Fernando Hidalgo, químico de la primera y a Carlos García, del Departamento de Investigación y Desarrollo de la segunda, su permanente interés por nuestros estudios.

Agradecer también el apoyo económico de la Junta de Castilla y León, el Ministerio de Ciencia y Tecnología y MICROCEL S.A., que a través de diferentes proyectos de investigación facilitaron la financiación de este trabajo.

A la Dra. Blanca Calvo quisiera agradecerle la cuidadosa realización de los ensayos de DSC y las micrografías, su simpatía y cordialidad. Emi Andrés me ha ayudado desinteresadamente a través del laberinto del papeleo y la burocracia; gracias Emi.

A Laura Izaguirre quiero agradecerle la meticulosa realización de los ensayos de compresión a baja velocidad, su ayuda con la preparación de innumerables probetas, su simpatía y sus consejos.

A Alberto Vegas quiero agradecerle su ayuda constante e incondicional, su compañerismo, y especialmente la realización de los programas de adquisición de datos para el banco de fluencia.

Al profesor Luis Orlando Arcos y Rábago quiero agradecerle su ayuda en la caracterización de la estructura celular de las espumas. El Departamento ya no es el mismo sin usted; gracias Luis.

Sin la ayuda de Jorge I. González, no hubiese podido disponer del suficiente tiempo para escribir esta memoria; gracias Jorge. Agradecer también a José Antonio Reglero su espontaneidad y confianza.

Al resto de compañeros, David, Sonia, Eusebio, Rosa Ana, Teo, Gustavo, Enrique, Mattieu, Manolo, Julio, Álvaro, Vicente, Constantín y Oscar, gracias.

A Francisco J. Martínez por su ayuda en la realización de los esquemas de la torre de impacto y el banco de fluencia.

Al profesor Nigel Mills y a la Dra. Raquel Verdejo, quienes con la mejor disposición, me hicieron llegar, a través de mi codirector, documentos no fácilmente accesibles e inéditos.

A mis padres y a mi hermana, gracias por confiar siempre en mí.

A Inma, por estar ahí, gracias.



Las espumas de poliolefinas son materiales celulares polifásicos que presentan un mínimo de dos fases: una matriz polimérica sólida y una fase gaseosa [Gibson y Ashby, (1997)].

Estos materiales son inertes, ligeros, flexibles, tienen una gran capacidad específica de absorción de energía mecánica, en el caso de estar reticuladas se pueden termoconformar, son resistentes al agua y a agentes químicos, se pueden reutilizar y presentan un amplio espectro de propiedades interesantes y peculiares [Gibson y Ashby, (1997)], [Klempner y Frisch, (1991)], [Hilyard y Cunningham, (1994)].

El empeño de relacionar las características microscópicas de estos materiales: tamaño, forma y orientación de las celdas, el tipo de polímero base, las características del gas contenido en las celdas, la estructura macromolecular y supramolecular, con sus propiedades físicas más notables, está ampliamente justificado por la gran cantidad de aplicaciones que presentan: aislamiento térmico y acústico, embalajes antiimpacto y antiestáticos, aplicaciones médicas como soportes, férulas, cascos, protecciones corporales y prótesis ortopédicas, aplicaciones en las industrias aeronáutica, naval y en la construcción formando paneles, ligeros y resistentes y en la industria del automóvil como juntas y elementos de confort [Gibson y Ashby, (1997)], [Mills, (1994)], [Hilyard et al. (1991)].

Este trabajo es una parte de un amplio proyecto de investigación del Grupo de Espumas Poliméricas del Departamento de Física de la Materia Condensada Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid, enfocado al estudio de la relación entre estructura y propiedades térmicas y mecánicas de espumas de poliolefinas obtenidas mediante diferentes procesos de producción [Rodríguez-Pérez, (1998)], [Almanza-Montero, (2000)], [Arcos, (2002)], [Martínez-Díez, (1999)], [González-Peña, (2001)], [Martínez, (2002)], [Lobejón, (2003)]. Los materiales estudiados son ocho tipos de espumas comerciales, con densidades comprendidas aproximadamente entre 22 Kg/m^3 y 61 Kg/m^3 , con composición química basada en polietileno de baja densidad, LDPE (seis tipos de materiales), y copolímero de etileno y acetato de vinilo,



EVA, (dos tipos de materiales), producidas por la empresa MICROCEL S.A. (Burgos, España), a partir de la ruta que se denominó “moldeo por compresión”, excepto un material que se conformó por extrusión.

Se ha dividido la memoria en 10 capítulos, que incluyen esta breve introducción. En el capítulo segundo se aborda en primer lugar una revisión general de las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de las espumas con base polietileno (PE), y posteriormente, un repaso a la bibliografía, que se consideró relevante, sobre los temas del impacto y la fluencia compresiva en espumas poliméricas.

El capítulo 3 resume los aspectos esenciales de las técnicas experimentales utilizadas en la caracterización de los materiales bajo estudio.

En el capítulo 4 se describen las principales peculiaridades de los procesos de producción de las espumas con base PE y copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), haciendo especial hincapié en la ruta del moldeo por compresión. Los capítulos 5, 6, 7 y 8 están dedicados a desarrollar los resultados de nuestra investigación.

En el capítulo 5 se caracterizará, por una parte, la estructura celular que presentan las espumas bajo estudio, a través de la determinación de los tamaños de celda (apartado 5.1.1), de la homogeneidad y la anisotropía de las mismas mediante coeficientes característicos (apartado 5.1.2) y de la distribución de masa y la forma de las celdas (apartado 5.1.3). Por otra parte se caracteriza la matriz polimérica a través de técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) (apartado 5.2.1) y termogravimetría (TG) (apartado 5.2.2).

A lo largo del capítulo 6, denominado “Fluencia Compresiva”, se analiza la respuesta de las espumas estudiadas, cuando se ven sometidas a prolongados esfuerzos compresivos. Partiendo de los datos experimentales y con la ayuda de un modelo teórico de respuesta mecánica de la espuma, se evalúa el peso relativo del gas contenido en las celdas frente al del polímero base que forma la estructura, tanto cualitativa como cuantitativamente, a través de diferentes parámetros y coeficientes. Asimismo se estudia la relación global entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de deformación obtenida, también como los posibles mecanismos que operan en la deformación de las espumas y en su posterior recuperación, una vez suprimida la carga.



Es en el capítulo 7 donde se expone la descripción y la clasificación sistemática de la respuesta de las citadas espumas para ensayos de compresión a baja velocidad de deformación, para velocidad y deformación máxima fijas, de nuevo a partir de ciertos parámetros característicos en este tipo de sollicitación.

El capítulo 8 resume los resultados obtenidos sobre la respuesta de los materiales analizados, ante impactos puramente compresivos de diferentes severidades, construyéndose los diagramas de amortiguamiento para todas las espumas en diferentes condiciones experimentales. También se estudia en este capítulo la posibilidad de predecir estos diagramas y su evolución en diferentes circunstancias, examinando las diversas posibilidades de comportamiento del gas contenido en el interior de las celdas. Por otra parte se evalúa el peso del comportamiento viscoelástico y viscoplástico del polímero base en la absorción de energía mecánica en impacto compresivo.

Es necesario destacar la notable insuficiencia de datos sistemáticos sobre el comportamiento en fluencia e impacto para estos materiales y la necesidad de diseñar dispositivos adecuados para su ensayo

En el capítulo 9 se examinan algunas aplicaciones reales de los resultados desarrollados a lo largo de la memoria en el caso del embalaje.

El último capítulo recoge las conclusiones más relevantes de nuestro estudio y señala posibles caminos para una posterior ampliación del mismo.



Lai, J., "Nonlinear Time-dependent Deformation Behaviour of High Density Polyethylene" Tesis Doctoral, Delft University Press, 1995.

Barroso, J., Ibáñez, J., "Introducción al Conocimiento de Materiales", UNED 2002.

Findley, W.N., Lai, J.S., Onaran, K., "Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials", Dover Publications Inc. 1989.

Une en Iso 472: "Plásticos: Vocabulario" 1999.

ASTM D 2990, "Standard Test Methods for Creep Properties of Package Cushion Materials", 2001.

ASTM D 2221, "Standard Test Methods for Tensile, Compressive and Flexural Creep and Creep-Rupture of Plastics", 1993.

Gibson, L. J., Ashby, M.F., "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford, England, 1997.

Mills, N.J., Gilchrist, A., "Creep and Recovery of Polyolefin Foams. Deformation Mechanism", Journal of Cellular Plastics, Vol. 33, N° 3, pp.264-292, 1997.

Andrews, E.W., Gibson, L.J., Ashby, M.F., "The Creep of Cellular Solids", Acta Materialia, N° 10, pp. 2853-2863, (1999).

Cocks, A.C.F., Ashby, M.F., "Creep-Buckling of Cellular Solids", Acta Materialia, N° 48, pp. 3395-3400C

Mills, N.J., Rodríguez-Pérez, M.A., "Modelling the Gas-Loss Mechanism in EVA Foam from Running Shoes", Cellular Polymers, Vol. 20, N° 2; pp.79-100, 2001.

Hoogendorn, "Thermal Ageing", in "Low Density Cellular Plastics; Physical Basis of Behaviour", Hilyard, N.C., Cunninham, A., (Eds), Chapman Hall 1994.



Bart, G.C.J., Du Cauzé de Nazelle, G.M.R., "Certification of Thermal Conductivity Aging of PUR Foam", *Journal of Cellular Plastics*, Vol. 29, pp. 29-42, 1993.

Svanström, M., Ramnäs, O., Olsson, M, Jarfelt, U., "Determination of Effective Diffusion Coefficients in Rigid Polyurethane Foam", *Journal of Cellular Polymers*, Vol. 16, No. 3 182-193, 1997.

Briscoe, B.J., Savvas, T., "Gas Diffusion in Dense Poly(ethylene) Foams", *Advances in Polymer Technology*, Vol. 17, No. 2, pp. 87-106, 1998.

Pilon, L., Fedorov, A.G., Viskanta, R., "Gas Diffusion in Closed-Cell Foams", *Journal of Cellular Plastics*, Vol. 36, pp. 451-474, 2000.

Verdejo, R., "Gas Loss and Durability of EVA Foams Used in Running Shoes", Thesis, School of Engineering Metallurgy and Materials. University of Birmingham, 2003.

Mills, N.J., "Polyolefin Foams", *Rapra Review Reports*, Vol. 11, N° 11, 2003.

Rusch, K.C. "Load-Compression Behavior of Brittle Foams" *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 14, pp.1263-1276 (1970).

Clutton, E.Q., Rice, G.N., "Structure-Property Relationships in Thermoplastic Foams", *Cellular Polymers Conference*, 99-107, Rapra Technology, Shawbury, 1991.

Ferry, J.D., "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley&Sons Inc., 1980.



2.3 Técnicas de Fluencia.

Se llama fluencia o cedencia a la característica deformación lenta, que sufren ciertos materiales, bajo la aplicación de cargas constantes [Findley et al. (1989)], [Barroso e Ibáñez, (2002)], [UNE EN ISO 472, (1999)], [ASTM D 2990, (1993)], [ASTM D 2221, (2001)], [Lai, (1995)]. La expresión “deformación lenta” es ambigua, y con ella nos referiremos, excluyendo la respuesta instantánea del material, a la componente de la deformación dependiente del tiempo, para tiempos largos en relación con los característicos de respuesta elástica o plástica del material. La dependencia temporal se manifiesta cuando la magnitud de la deformación es función, no sólo de la magnitud de la fuerza aplicada, sino también del tiempo de actuación de la misma y/o de la velocidad con que se aplica [Barroso e Ibáñez, (2002)].

Este fenómeno, la dependencia del tiempo de la respuesta mecánica de los plásticos, es en general, una de las dos características, fuente inagotable de disgustos para el diseñador, que limitan su utilización como materiales estructurales. La otra es su “memoria”, y en realidad estos dos aspectos están íntimamente relacionados.

El fenómeno de la fluencia se pone especialmente de manifiesto a altas temperaturas, término éste, de nuevo ambiguo, y que dependerá del material bajo estudio. En el caso de los metales equivale a temperaturas superiores a $0.4T_m$ donde T_m es la temperatura de fusión del metal en cuestión [Findley et al. (1989)]. En plásticos las temperaturas de activación del fenómeno son mucho menores, y de hecho, muchos de ellos fluyen a temperatura ambiente para cargas moderadas [Lai, (1995)].

La figura 2.3.1 muestra el comportamiento general en un ensayo de fluencia en tracción, en el que la evolución de la deformación con el tiempo pasa por tres zonas características diferenciadas, la fluencia primaria, secundaria y terciaria.

Es evidente que los ensayos tendentes a determinar las características mecánicas de materiales se han diseñado y optimizado para el caso de los



metales, siendo los materiales poliméricos unos recién llegados, a los que se aplican, en algunos casos, teorías y métodos de ensayo difícilmente justificables. Así que necesariamente, en nuestra revisión histórica tendremos que partir de la situación correspondiente a los metales, por alejados que nos parezcan éstos de las espumas poliméricas.

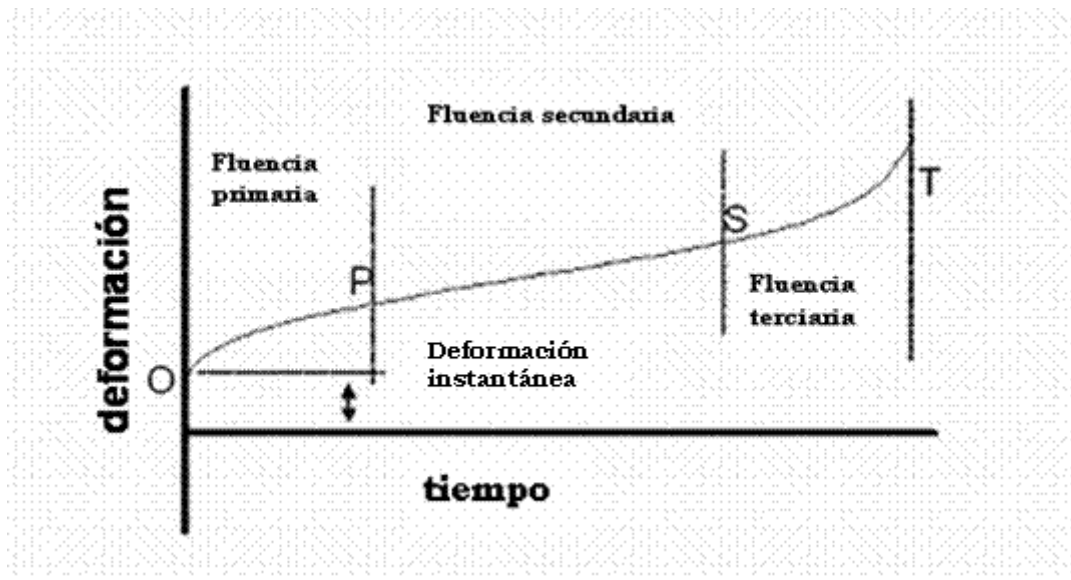


Figura 2.3.1. Curva de fluencia en un ensayo de tracción en la que aparecen señalados los tres estadios de la misma: 1º fluencia primaria (OP): donde la velocidad de deformación disminuye con el tiempo, 2º fluencia secundaria (PS): la velocidad de deformación se mantiene constante y presenta su valor mínimo, 3º la zona de fluencia terciaria (ST) en la que de nuevo la velocidad de deformación aumenta, pudiendo acabar, en fractura. Esta tercera zona está asociada a la aparición del cuello de estricción en este tipo de ensayos

Findley [Findley et al. (1989)] realiza una revisión del fenómeno de la fluencia para los metales, bajo esfuerzos, tanto uniaxiales, como combinados. Analiza el caso habitual de que las cargas aplicadas sean constantes, y también la situación no tan habitual, en la cual las cargas varían con el tiempo. Asimismo revisa el tema de la fluencia en relación con los plásticos y las posibles ecuaciones constitutivas, tanto en su representación integral como en la diferencial. Habitualmente, los modelos matemáticos en los que se representa la fluencia de plásticos se factoriza la componente temporal en dos partes, una función únicamente del tiempo y otra, función del esfuerzo aplicado, de forma que:

$$\varepsilon = f(\sigma) \times f(t) \tag{2.3.1}$$



Proponiendo, entre el esfuerzo aplicado (σ) y la velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$), relaciones del tipo “Norton”, válidas aproximadamente en la zona de fluencia secundaria (figura 2.3.1):

$$\dot{\epsilon} = B\sigma^n \Rightarrow \log \dot{\epsilon} = \log B + n \log \sigma \quad (2.3.2)$$

Donde B y n son constantes que dependen del material y de la temperatura. De forma rudimentaria, en primera aproximación:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\epsilon}{t} \Rightarrow \epsilon = Bt\sigma^n \Rightarrow \log \epsilon = \log t + \log B + n \log \sigma \quad (2.3.3)$$

Asimismo propone este autor relaciones de tipo “seno hiperbólico” o “Nadai”, originariamente sugeridas por Prandtl para la respuesta del material sometido a débiles esfuerzos de fluencia:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \sinh \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad (2.3.4)$$

Por último señala la relación conocida como de “Nutting” o de “Findley”, utilizada para representar materiales cuyo comportamiento es viscoelástico no lineal:

$$\epsilon = k\sigma^p t^n \quad (2.3.5)$$

Siendo k, p y n constantes que dependen del material y de la temperatura. Finalmente, propone para la deformación en un ensayo de fluencia en tracción para los plásticos, una expresión del tipo:

$$\epsilon = \left(\frac{\sigma}{E} \right) + k\sigma^p (1 - Ae^{-ct}) + Bt\sigma^n \quad (2.3.6)$$

Expresión en la que el primer término del lado derecho de la igualdad corresponde a la deformación elástica (el autor no tiene en cuenta la posible deformación plástica del material), el segundo representa la deformación en la zona de fluencia primaria, y el tercer término, la deformación correspondiente a la zona secundaria de fluencia; E, k, p, c, n, A y B son constantes propias del material para cada temperatura.

El mismo autor revisa de forma exhaustiva los distintos modelos que representan el comportamiento viscoelástico de materiales (Maxwell, Kelvin, Burgess,...) [Findley et al. (1989)].

Pasando ya al caso de los materiales en los que se centra esta memoria, las espumas poliméricas de celda cerrada, dos son las posibles causas propuestas como responsables de la continua pérdida de espesor de éstas



cuando están sometidas a esfuerzos compresivos prolongados [Gibson y Ashby, (1997)].

La primera es el comportamiento viscoelástico y/o viscoplástico del polímero base, esto es, la lenta deformación de aristas y membranas que componen la estructura, cargada en compresión. Esta primera causa podrá ser analizada desde el punto de vista de los sólidos continuos, con la notable diferencia de la morfología peculiar de estos materiales, que hace que su respuesta en compresión sea una mezcla compleja del comportamiento en aristas y caras del polímero base.

En este sentido es interesante recordar las categorías en las que se clasifican, de forma teórica, los distintos tipos de materiales atendiendo a su comportamiento en ensayos de recuperación tras fluencia: elásticos, viscoelásticos, viscoplásticos y plásticos (figura 2.3.2). La respuesta combinada de los comportamientos teóricos (figura 2.3.3), es característica de la matriz polimérica de los materiales bajo estudio.

La segunda causa posible es la difusión hacia el exterior del gas contenido en el interior de las celdas [Mills, (1997)]

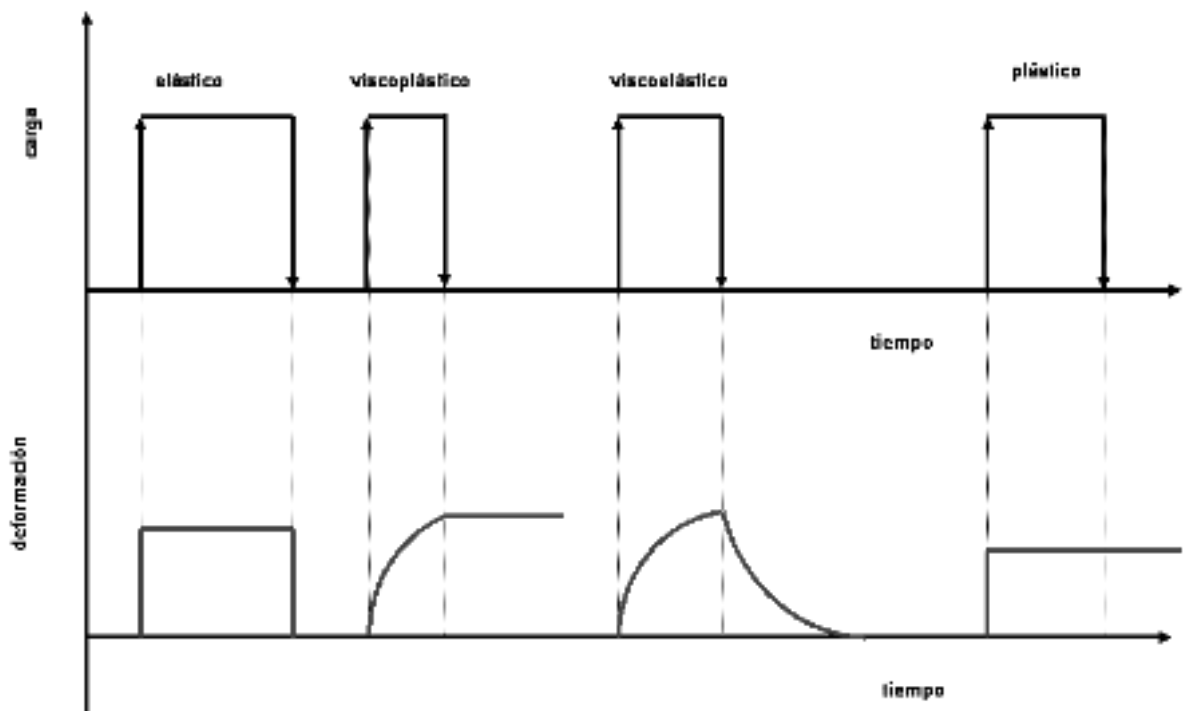


Figura 2.3.2: Comportamientos ideales posibles de un material al que se somete a la aplicación instantánea de una carga (\square) constante en tracción, suprimiendo ésta (\square), también de forma instantánea.



Andrews [Andrews, (1999)], Cocks [Cocks (2000)] y Gibson [Gibson y Ashby, (1997)], estudian el primer aspecto, el comportamiento del material base en el caso de diferentes sólidos celulares, como son los “Honeycombs” y las espumas de celda abierta tanto con base polimérica como con base aluminio, obteniendo relaciones entre el esfuerzo aplicado, bien sea en tensión o compresión, y la velocidad de deformación. Estas relaciones se obtienen por vía teórica representando la estructura de los citados materiales a través de retículos ideales sencillos que permiten la evaluación del peso relativo de los diversos modos de deformación en la respuesta del material.

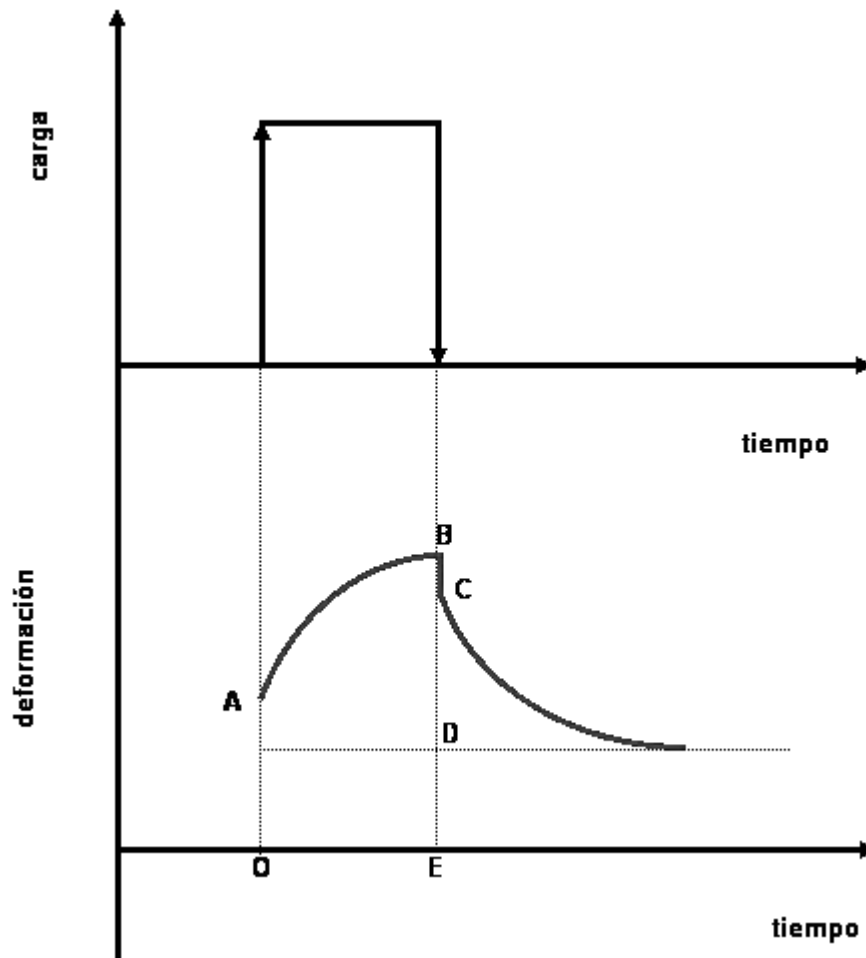


Figura 2.3.3: Respuesta mecánica real de un material, que presenta un comportamiento mecánico complejo, mezcla relativa de los cuatro anteriores (figura 2.3.2) ante una carga en tracción, aplicada (□) y suprimida (□) de forma instantánea.

OA: Suma de deformaciones elástica y plástica (no dependientes del tiempo).

AB: Suma de deformaciones dependientes del tiempo, viscoelástica y viscoplástica.

BC: Componente elástica.

CD: Componente viscoelástica.

DE: Suma de las componentes viscoelástica y viscoplástica.



Para las espumas poliméricas de celda abierta, los autores citados señalan, como mecanismos responsables de la fluencia en compresión, al pandeo y flexión de las aristas.

En el caso de las espumas de celda cerrada, sometidas a esfuerzos compresivos prolongados, a los mecanismos anteriores hay que añadir el pandeo de las paredes de la celda [Gibson y Ashby, (1997) y la difusión del gas contenido en las celdas hacia el exterior [Mills, (1997)] [Mills y Rodríguez-Pérez, (2001)]. Mills y Rodríguez-Pérez sugieren, que en algunos casos, ésta difusión podría afectar a las propiedades mecánicas de la espuma [Mills y Rodríguez-Pérez, (2001)].

Existen diferentes métodos experimentales de estudiar la composición del gas contenido en el interior de las celdas, y la evolución con el tiempo de la misma, en el caso de espumas de celda cerrada no sometidas a esfuerzo mecánico. Algunos de estos métodos son: la cromatografía de gases, [Hoogendorn, 1994], [Bart y Cauzé, (1993)], [Svanström et al., (1997)] como técnica única o combinada con la espectrometría de masas, los cambios en la conductividad térmica [Bart y Cauzé, (1993) [Svanström et al.(1997)], evolución de la densidad de la espuma con el tiempo [Briscoe y Savvas (1998)], estudios de permeabilidad, velocidad de desgasificación y análisis termogravimétrico en condiciones de presión controlada, etc. [Verdejo, (2003)].

En la literatura sobre el tema de la difusión del gas contenido en el interior de espumas de celda cerrada, aparecen reflejados dos tipos de modelos teóricos [Pilon et al. (2000)]:

- i) Modelos discretos de difusión.
- ii) Modelos continuos de difusión.

En los modelos discretos se considera la espuma como una repetición de celdas idénticas, caracterizadas por su geometría (espesor de pared, tamaño de celda y forma de la celda), asumiéndose, de forma implícita, ciertas hipótesis, como que los gases no reaccionan entre ellos ni con la matriz, que ésta es continua, que la difusión entre celda y celda es Fickeana etc. [Pilon et al., (2000)].



En los modelos continuos de difusión, se considera que la espuma puede ser representada como un medio homogéneo e isotrópico, a través del cual, el gas-*i* se difunde con un coeficiente efectivo $(D_{eff})_{f,i}$, que puede ser determinado a partir de la solución inversa de la ecuación de conservación de masa, particularizada para cada componente [Pilon et al. (2000)]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = (D_{eff})_{f,i} \nabla^2 C_i \quad (2.3.7)$$

Donde C_i es la concentración del gas-*i* en la mezcla.

En los modelos continuos de difusión, como en el caso de los discretos, se parte de una serie numerosa de hipótesis sobre el proceso: se considera, que cada gas es independiente de los demás gases, además se supone que el gas es muy débilmente soluble en el polímero base, de manera que la ley de Henry es aplicable; que la matriz es continua, etc. [Verdejo, (2003)].

Una importante limitación para este tipo de modelos, es que son incapaces de expresar los coeficientes de difusión en términos de los parámetros morfológicos de la espuma [Pilon et al. (2000)].

Por otra parte, y ya dentro de los modelos discretos, hay dos maneras de estudiar el paso de los gases a través de la membrana de una celda a otra, que denominaremos: “permeabilidad” y “difusión” [Verdejo, (2003)]. En la representación discreta, el proceso de paso del gas entre celda y celda se puede dividir en tres etapas: la absorción del gas considerado en el material base que forma la membrana de la celda, la difusión de este gas absorbido a través de la membrana, y por último la desorción de este gas en la cara opuesta de la membrana [Bart y Cauzé, (1993), [Verdejo, (2003)]. En esta hipótesis los coeficientes de permeabilidad para el gas-*i* a través de la membrana $(P_{c,i})$ se puede expresar como el producto del coeficiente de difusión $(D_{c,i})$ y la solubilidad de la especie (*i*) en el polímero base $(S_{c,i})$:

$$P_{c,i} = D_{c,i} S_{c,i} \quad (2.3.8)$$

Esta relación es válida sólo si se alcanzan las condiciones de flujo estacionario (difícilmente alcanzables en la práctica), si se puede aplicar la ley de Henry y si el material base de la espuma es fundamentalmente amorfo [Pilon et al. (2000)].



Una ventaja de este tipo de modelos con respecto a los modelos continuos es la posibilidad de relacionar los coeficientes efectivos de difusión para cada especie de gas presente en las celdas con parámetros morfológicos de la misma. Así, por poner un ejemplo y para analizar este problema, Bart y Cauzé, [Bart y Cauzé, (1993)], desarrollan, un modelo monodimensional de espuma en el que las celdas son cúbicas, obteniendo para el coeficiente efectivo de difusión del gas en la espuma la siguiente expresión:

$$D_{eff} = \frac{D_{pol} l/d}{\left[\frac{(1 - \rho_f/\rho_s)}{S_{pol} RT} \right] + \rho_f/\rho_s} \quad (2.3.9)$$

donde D_{pol} es el coeficiente de difusión del gas a través del polímero base, l es el lado de la celdilla cúbica, d el espesor de la pared de la celdilla, S_{pol} la solubilidad del gas considerado en el polímero base, ρ/ρ_s la densidad relativa de la espuma, $R = 8.31 J/(Kmol)$ la constante de los gases perfectos y T la temperatura absoluta.

Los mismos autores [Bart y Cauzé, (1993)] proponen una extensión de su modelo a otros tipos de estructura que no sean ni monodimensional ni cúbica, de manera que:

$$D_{eff} = \frac{D_{pol} F_{geom}}{\left[\frac{(1 - \rho_f/\rho_s)}{S_{pol} RT} \right] + \rho_f/\rho_s} \quad (2.3.10)$$

En la nueva expresión del coeficiente de difusión efectivo, se introduce un nuevo factor F_{geom} que sustituye a (l/d) y que va a depender de la geometría de la espuma considerada, siendo el mismo para todos los gases involucrados en la difusión. Asimismo se apunta que en el caso de que la espuma sea inhomogénea, el factor introducido tendría carácter tensorial y dependería de la posición en la espuma, del tamaño de celda, de la orientación de la misma, etc.

Aunque estos modelos están lejos de predecir adecuadamente los coeficientes de difusión efectiva en espumas [Pilon et al. (2000)], son una interesante aproximación en un fenómeno, como es la difusión en estos materiales, que presenta muchas dificultades para su estudio experimental.



Todos estos modelos presentados de forma general, estudian, en ausencia de esfuerzo mecánico, la difusión del gas contenido en espumas de celda cerrada, tanto del gas contenido en las celdas hacia el exterior, como del gas del entorno hacia el interior de la espuma; aunque es de destacar que se pasa sobre este “equilibrio dinámico” más bien de puntillas. Este fenómeno es evidente en los casos en los que se monitoriza experimentalmente una de las propiedades de la espuma, como la conductividad térmica, en las que el peso relativo de la composición de la fase gaseosa es importante [Bart y Cauzé, (1993), [Svanström et al., (1997), [Hoogendorn, 1994],.

El efecto de la pérdida de gas, en espumas de celda cerrada con base LDPE (polietileno de baja densidad) o EVA (copolímero de etileno y acetato de vinilo), sometidas a esfuerzos en compresión uniaxial, fue estudiado por Mills y Gilchrist [Mills y Gilchrist (1997)] en un trabajo en el cual los autores afirman que el mecanismo que gobierna la fluencia de las espumas bajo estudio, sometidas a bajos esfuerzos estáticos compresivos (menores que el esfuerzo de colapso), es la viscoelasticidad del polímero base en la región considerada, de manera que la “docilidad” (“creep compliance”) definida como la parte de la deformación correspondiente a la fluencia dividida entre el esfuerzo constante aplicado, puede ser descrita por una expresión del tipo:

$$J(t) = J_0 t^n \quad (2.3.11)$$

expresión similar a la que correspondería a la matriz, donde J_0 y n son constantes.

Los mismos autores señalan que, para esfuerzos estáticos de fluencia en compresión, mayores que el esfuerzo de colapso de la espuma considerada, es la compresión del gas contenido en las celdas la que soporta la mayor parte de la carga aplicada, de manera que el escape del gas contenido en las celdas comienza a jugar un papel importante en la pérdida de espesor de la muestra. Los citados autores cuantifican esta pérdida de gas a través de un coeficiente de difusividad, que calculan utilizando un modelo de difusión discreto, monodimensional, para celdas cúbicas, en el que suponen que la solubilidad del gas en el polímero base es despreciable, de manera que [Mills y Gilchrist (1997)]:



$$D_f = \frac{6(P_f)P_a}{f_f \rho_f} \quad (2.3.12)$$

Expresión en la que P_a representa la presión atmosférica, P_f el coeficiente de permeabilidad de la espuma (producto de la solubilidad y del coeficiente de difusión del gas en el polímero base), f_f la fracción de masa de polímero en las caras, y ρ_f la densidad de la espuma.

Así, la difusividad del gas a través de la espuma parece depender inversamente de la densidad de la espuma. Como por otra parte, el esfuerzo de colapso es proporcional a $\rho_f^{cte.}$, siendo la constante cercana a 1.5 para el caso del espumas de baja densidad [Mills, (2003)], la respuesta mecánica de las espumas de baja densidad dependerá en gran medida de la aportación del gas contenido en la celda a la repuesta global de la misma. Es por ello que se deberá tener en cuenta, para este tipo de espumas, la posible pérdida de gas contenido en las celdas como un mecanismo adicional en las aplicaciones que involucren esfuerzos prolongados.

En cualquier caso, parece razonable pensar que, cuando se comprime uniaxialmente una espuma de celda cerrada, la carga aplicada es soportada en parte por la estructura celular, esto es, por el polímero base, y por otra parte por la compresión del gas encerrado en las celdas, de manera que, en primera aproximación se puede escribir [Gibson y Ashby, (1997)]:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_g \quad (2.3.13)$$

Expresión en la que σ_0 representa la contribución del polímero base y σ_g la de la compresión del gas contenido en las celdas.

Si el esfuerzo aplicado es mayor que el esfuerzo de colapso de la espuma considerada, entonces [Rusch, (1970)], [Mills y Gilchrist (1997)], [Mills, (2003)], [Clutton y Rice, (1991)], [Mills y Rodríguez-Pérez, (2001)]:

$$\sigma = \sigma_c + \frac{P_0 \varepsilon}{1 - \varepsilon - \rho_f / \rho_s} \quad (2.3.14)$$

Donde σ es el esfuerzo de fluencia aplicado, σ_c el esfuerzo de colapso de la espuma bajo estudio (algunos autores lo llaman esfuerzo de fluencia), P_0 la presión efectiva del gas en el interior de las celdas, ε la deformación unitaria y



(ρ_f/ρ_s) la densidad relativa de la espuma (densidad de la espuma dividida entre la densidad del polímero base).

Debido al importante peso que ha jugado este modelo en nuestra investigación, en un apartado posterior se revisará de dónde surge esta ecuación, de manera que se tenga claro cuáles son las hipótesis del mismo.

En cuanto a los aspectos experimentales, señalar que en principio lo que se busca es medir la deformación en función del tiempo de una probeta sometida a una carga constante en tracción, compresión, torsión o flexión, para unas condiciones especificadas de temperatura y humedad. Debido a la simplicidad conceptual de los ensayos de fluencia, es habitual que en las publicaciones no se haga mención alguna al dispositivo experimental utilizado [Ferry, (1980)]. Este mismo autor estudia diferentes dispositivos experimentales, tanto para estudiar líquidos viscoelásticos (se estudian en torsión o cizalla), como para estudiar sólidos (normalmente en tracción o en flexión). Un interesante repaso de los métodos de medida en plásticos aparece en las normas de medida de estas propiedades [ASTM D 2990, (1993)], [ASTM D 2221, (2001)]. Los métodos son sencillos y la dificultad general que presentan es la gran cantidad de tiempo que se invierte en su realización.

Como ya se señaló en la introducción de esta memoria, este tema de la fluencia en espumas poliméricas de celda cerrada no ha sido estudiado hasta la fecha de forma sistemática. Aunque, como se ha visto a lo largo de la revisión, existen contribuciones interesantes, algunos aspectos experimentales no han sido abordados. De éstos últimos, destacaré tres que se abordarán en la memoria:

i) ¿Influye el tamaño de muestra en la difusión en el caso en el que la espuma esté sometida a esfuerzo compresivo?

ii) ¿Cuál es el mecanismo que gobierna la recuperación en este tipo de espumas?

iii) ¿Afecta la difusión del gas a las propiedades mecánicas, en concreto a la capacidad de absorción de energía mecánica en impacto plano?



Goicolea, J.M., “Estructuras Sometidas a Impacto”, Curso Sobre Estructuras Sometidas a Acciones Dinámicas” EAD2000, Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería (CIMNE), Universidad de Cataluña, 9 de Junio de 2000.

Goldsmith, W., “Impact; The Theory and Physical Behaviour of Colliding Solids” Dover Publicatios Inc. 2001.

Lleó, A., “Percusiones”, Universidad Nacional de Educación a Distancia UNED, 1975.

Timoshenko, S., Goodier, J.N., “Teoría de la elasticidad”, Ed. Urmo 1975.

Kolsky, “Stress Waves in Solids”, Dover Publicatios Inc. 1963.

Johnson, K.L., “Contact Mechanics”, Cambridge University Press, 1985.

Ferry, J.D., “Viscoelastic Properties of Polymers”, John Wiley&Sons Inc., 1980.

Lai, J., “Nonlinear Time-dependent Deformation Behaviour of High Density Polyethylene” Tesis Doctoral, Delft University Press, 1995.

Savadori, A., “Impact Testing on Plastics: Present Knowledge”, polymer Testing ,Vol.5, pp.299-241,1985

Gibson, L. J., Ashby, M.F., “Cellular Solids: Structure and Properties”, Pergamon Press, Oxford, England, 1997.

Rodríguez-Pérez, M. A.,”Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de Poliolefinas” Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Marzo 1998.

Mills, N.J. “Impact Response” en “Low Density Cellular Plastics; Physical Basis of Behavior”, Chapman Hall 1994.

Barkley, D., Akay., M., “The Design and Evaluation of an Instrumented Impact Tester”, Polymer Testing, Vol. 11, pp. 249-270, 1992.



Mills, N.J., Hwang, A.M.H., "The Multiple-Impact Performance of High-Density Polyethylene Foam", *Cellular Polymers* 8, pp. 259-270, 1989.

Loveridge, P., Mills, N.J., "Prediction of Packaging Cushion Curves and Helmet Liner Responses", *Cellular Polymers II Conference*, Edinburgh, Rapra Technology, Paper 21, 1993.

Thorne, J.L., Progelhof, R.C., "Closed-Cell Behaviour Under Dynamic Loading I. Stress-Strain Behavior of Low-Density Foams", *Journal of Cellular Plastics*, November-December, 437-442, 1984.

Thorne, J.L., Progelhof, R.C., "Closed-Cell Behaviour Under Dynamic Loading II. Loading Dynamics of Low-Density Foams", *Journal of Cellular Plastics*, January-February, 43-50, 1985.

Clutton, E.Q., Rice, G.N., "Structure-Property Relationships in Thermoplastic Foams", *Cellular Polymers Conference*, 99-107, Rapra Technology, Shawbury, 1991.

Mills, N.J., "Micromechanics of Polymeric Foams", 3rd Nordic Meeting on Materials and Mechanics, Aalborg, Denmark 2000, 45-76.

Gibson, L.J., Ashby, M.F., "The Mechanics of Three-Dimensional Cellular Materials", *Proc. R. Soc. Lond. A*, 382, 43-59, 1982.

Gent, A.N., Thomas, A.G., *Journal of Applied Polymer Science*, 1, 107, (1959).

Gent, A.N., Thomas, A.G., *Rubber Chem. Tech.*, 36, 597, (1963).

Rusch, K.C. "Load-Compression Behavior of Flexible Foams" *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 13, pp.2297-2311 (1969).

Rusch, K.C.(A) "Load-Compression Behavior of Brittle Foams" *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 14, pp.1263-1276 (1970).



Rusch, K.C.(B) “Energy-Absorbing Characteristics of Foamed Polymers”
Journal of Applied Polymer Science Vol. 14, pp. 1433-1447 (1970).

Ramon, O., Miltz, J., “Prediction of Dynamic Properties of Plastic Foams from Constant-Strain Rate Measurements”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 40, 1683-1692, 1990.

Gruenbaum, G., Miltz, J., “Static Versus Dynamic Evaluation of Cushioning Properties of Plastic Foams”, Journal of Applied Polymer Science, Vol 28, 135-143 (1983).

Schwaber, D.M., Meinecke, E.A., “Energy Absorption in Polymeric Foams II. Prediction of Impact Behavior from Instron Data for Foams with Rate-Dependent Modulus”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 15, pp.2381-2393 (1971).

Miltz, J., Ramon, O., Mizrahi, S., “Mechanical Behavior of closed Cell Plastic Foams Used as Cushioning Materials”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 38, 281-290, 1989.

Iannace, F., Iannace, S., Caprino, G., Nicolais, L., “Prediction of Impact Properties of Polyolefin Foams”, Polymer Testing 20, 643-647, 2001.

Loveridge, P., Mills, N.J., “Prediction of Packaging Cushion Curves and Helmet Liner Responses”, Cellular Polymers II Conference, Edinburgh, Rapra Technology, Paper 21, 1993.

Zotefoams Ltd., 675 Mitcham Road, Croydon, Surrey, CR9 3AL, “Cushion Packaging Guide”.

Velasco, J.I., Martínez, A.B., Arencón, D., Almanza, O., Rodríguez-Pérez, M.A., de Saja, J.A., “Rigidity Characterisation of Flexible Foams by Falling Dart Rebound Tests”, Cellular Polymers, Vol. 19, No. 2, 2000.

Velasco, J.I., Martínez, A.B., Arencón, D., Rodríguez-Pérez, M.A., de Saja, J.A., “Application of Instrumented Falling Dart Impact to the Mechanical



Characterization of Thermoplastic Foams”, Journal of Materials Science, Vol. 34, pp. 431-438, 1999.

Love, A.E.H., “A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity”, Dover Publications Inc. 1944.

Mills, N.J., Gilchrist, A., “Modelling the Indentation of Low Density Polymer Foams”, Cellular Polymers 19, pp. 389-412, 2000.

Mills, N.J., Hwang, A.M.H., “The Multiple-Impact Performance of High-Density Polyethylene Foam”, Cellular Polymers 8, 259-270, 1989.

Loveridge, P., Mills, N.J., “The mechanism of the Recovery of Impacted High Density Polyethylene Foam”, Cellular Polymers, 10, pp 393-405, 1991.

Sims, G.L.A., Bennett, J.A., “Cushioning Performance of Flexible Polyurethane Foams”, Polymer Engineering and Science, Vol. 38, No. 1, January 1998.

BS 4443, Part 3, Method 8 (1998)

ASTM 1596a, ASTM (1991)

Burgess, G.J., “Some Thermodynamic Observations on the Mechanical Properties of Cushions”, Journal of Cellular Plastics, Vol. 24, pp. 56-69, 1998.

Mills, N.J., Fitzgerald, C., Gilchrist, A., Verdejo, R., “Polymer Foams for Personal Protection: Cushions, Shoes and Helmets”, Composites Science and Technology 63 (2003) 2389-2400.

Lyn, G., Mills, N.J., “Design of Foam Crash Mats for Head Impact Protection”, Sports Engineering 4, 153-163 (2001).

Ankrah, S, Mills, N.J. “Analysis of Ankle Protection in Football”, Sports Engineering 6, 00-00, 2003.



Mills, N.J., Lyn, G., “Design of Foam Padding for Rugby Posts”, TMS Conference Materials and Science in Sports, San Diego, pp. 105-117, 2001.

Mills, N.J., Gilchrist, A., “Evaluation of Foams for Horse Riders’ Body Protectors” Unpublished Report.

Mills, N.J., “Protective Capacity of Bicycle Helmets”, British Journal of Sports Medicine, 24, 56-63, 1990.

Mills, N.J., Gilchrist, A., “The effectiveness of Foams in Bicycle and Motorcycle Helmets”, Accident Analysis and Prevention, Vol. 23, pp. 153-163, 1991.

Mills, N.J., “Accident Investigation of Motorcycle Helmets”, Impact (Journal of the Institute of Traffic Accident Investigators), Vol. 5, pp. 46-51, Autumn 1996.

Gilchrist, A., Mills, N.J., “Modelling of the Impact Response of Motorcycle Helmets”, International Journal of Impact Engineering, 15, 201-218, 1994.

Mills, N.J., Rodríguez-Pérez, M.A., “Modelling the Gas-Loss Creep Mechanism in Eva Running Shoes”, Cellular Polymers, Vol. 20, No. 2, 2001.



2.2 Técnicas de Impacto.

Como ya se citó en la introducción de esta memoria, la información científica sobre el tema de la respuesta mecánica de espumas de poliolefinas, evaluada a través de ensayos de impacto puramente compresivo, es escasa, sin embargo, de cara a fijar qué aspectos son conocidos y en cuales la falta de información es mayor, se realizó una revisión del estado del arte en este tema. En este apartado se resumen brevemente las contribuciones más significativas realizadas en los últimos treinta años, como punto de partida de posteriores discusiones.

Los impactos son sollicitaciones dinámicas de corta duración e intensidad elevada que se producen cuando dos cuerpos entran en contacto con una velocidad relativa tal, que los efectos inerciales no se puedan despreciar. Los ensayos de caracterización para este tipo de sollicitación son complejos y su optimización exige un análisis específico [Goicolea, (2000)], estableciendo la aproximación fenomenológica, unas bases firmes para evaluar y predecir el comportamiento de diversos tipos de materiales. Sin embargo, el elevado número de variables, tanto externas (del propio experimento), como internas (del material) dificulta el diseño y la realización de estudios sistemáticos.

Las teorías del impacto mecánico han ido evolucionando para dar lugar a cuatro aproximaciones diferenciadas y relacionadas, cuya aplicación depende de la velocidad de sollicitación y de los materiales involucrados:

- i) Aproximación desde la mecánica clásica.
- ii) Aproximación desde la teoría de propagación de ondas de tensión elástica.
- iii) Aproximación desde la mecánica del contacto.
- iv) Aproximación desde el comportamiento plástico de materiales.

La primera aproximación, de éstas, la que hemos denominado “aproximación desde la mecánica clásica”, se caracteriza por basarse en las leyes fundamentales de la dinámica para predecir las velocidades de los cuerpos implicados en el choque, inmediatamente después de producirse éste, etc.



Dentro de los procedimientos clásicos de la mecánica de sistemas rígidos [Goldsmith, (2001)], el impacto se estudia mediante la teoría de impulsiones, suponiendo que su duración se considera instantánea.

Recordemos el concepto mecánico de “impulsión” o “percusión”, fenómeno por el cual una partícula o sistema de partículas materiales experimentan un cambio brusco de velocidad, sin cambio apreciable en la posición. El proceso es tan rápido que puede considerarse “instantáneo”, o al menos de una duración τ inapreciable [Lleó, (1975)].

En esta primera aproximación no se predicen valores útiles de la fuerza de contacto entre cuerpos, o las tensiones en los mismos, de manera que su aplicabilidad en problemas de ingeniería es limitada.

Por otra parte, en la mayoría de situaciones reales, es necesario un estudio más detallado, que considere cómo se produce la pérdida de energía durante el impacto, así como la posible degradación de los materiales sometidos al mismo [Goldsmith, (2001)].

La segunda aproximación, denominada, “aproximación desde la teoría de propagación de ondas de tensión elástica”, hace referencia al estudio de las ondas de tensión que se propagan en los cuerpos que chocan, y que tienen como origen la zona de contacto. Si la fracción de la energía disponible que se transforma en vibraciones es importante, o si nos queremos centrar en el análisis de las deformaciones y/o tensiones locales creadas por la perturbación, entonces, la aproximación clásica es insuficiente para describir el fenómeno del choque [Goldsmith, (2001)], [Timoshenko-Goodier (1975)], [Kolsky, (1963)].

En este modelo, la perturbación generada en la zona de contacto se propaga hacia el interior de los cuerpos que chocan, y lo hace con una velocidad finita, de manera que la reflexión de estas perturbaciones en los límites del cuerpo y la interferencia entre componentes transitorias de la misma, de distinta frecuencia hace que éste oscile y vibre de forma característica. [Goldsmith, (2001)]

Dentro de esta aproximación, los procesos de impacto se pueden clasificar en longitudinales, transversales y torsionales, dependiendo del carácter de la perturbación predominante generada en el mismo [Goldsmith, (2001)].



Por otra parte, el efecto de las vibraciones es despreciable cuando el período de aplicación de la fuerza (duración efectiva del choque), es grande en comparación con el período de la frecuencia natural más baja de cada cuerpo, de manera que durante el tiempo de contacto, y debido a las numerosas reflexiones producidas en el interior de los mismos, éstos se hallen en un estado de cuasiequilibrio [Timoshenko-Goodier (1975)], [Goldsmith, (2001)].

La tercera aproximación al fenómeno del impacto es la que toma como punto de partida la denominada Mecánica del Contacto. Esta tercera aproximación es la que habitualmente se utiliza, en sus versiones cuasiestática (aplicación lenta de las cargas) o dinámica (cargas que varían rápidamente en el tiempo), por todos aquellos autores que quieren obtener información precisa sobre las distribuciones tensionales que se producen localmente en las zonas de contacto [Johnson (1985)].

Por último, la cuarta aproximación, es aquella que toma como base el análisis del comportamiento plástico de materiales (plasticidad y fractura). En algunos casos la velocidad de los cuerpos que chocan es tan elevada que se produce una deformación permanente significativa en la zona de contacto de los mismos, causada de forma irreversible, por la conversión de la energía cinética disponible en calor y distorsión de la estructura de los materiales [Goldsmith, (2001)]. Estos fenómenos no pueden ser descritos en el marco de la primera ni de la segunda aproximaciones.

En este último cuarto modelo existen dos enfoques generales, el hidrodinámico y la teoría de la propagación de ondas plásticas [Goldsmith, (2001)].

La utilización de uno u otro de estos cuatro enfoques del tema de impacto en materiales, ha venido determinada por las aplicaciones concretas. Diferentes aspectos de estas cuatro aproximaciones concluyen que su desarrollo fundamental históricamente se centra en el caso de los metales y estructuras metálicas, surgiendo paralelamente ramas especializadas para el caso de los materiales de construcción.

A medida que los plásticos han ido ganando mercado como materiales estructurales y funcionales, se ha tenido que prestar una mayor atención a la



aplicación de estos modelos, principalmente en relación con la posible dependencia del tiempo de su respuesta mecánica, para esfuerzos y temperaturas inusualmente bajos [Ferry (1980)]. También los dispositivos experimentales para ensayar el comportamiento mecánico de los polímeros han ido evolucionando, primero en forma mimética a los utilizados para los metales y en algunos casos, como en el del impacto, de forma claramente divergente [Savadori (1985)].

Estas circunstancias están presentes en el caso del polietileno, material cuya respuesta mecánica presenta un marcado carácter viscoelástico [Lai, (1959)], [Ferry (1980)], y lo están también, con mayor intensidad, en las espumas con base polietileno [Gibson y Ashby, (1997)], [Rodríguez-Pérez, (1988)].

En cualquier caso, el tema de la caracterización de espumas poliméricas sometidas a impacto es de una fascinante complejidad. La mayor parte de la caracterización experimental se ha llevado a cabo con espumas de celda cerrada, debido a que éstas se utilizan de forma universal formando parte de embalajes y protecciones personales contra impacto [Mills, (1994)], no obstante no hay que perder de vista las espumas de celda abierta, utilizadas también, en el embalaje de productos electrónicos y en otras muchas aplicaciones en las cuales las anteriores de celda cerrada no son competitivas [Gibson y Ashby, (1997)].

La respuesta mecánica de espumas poliméricas sometidas a impacto se aborda en bibliografía, de forma general, desde dos puntos de vista principales. El primero de ellos es el fenomenológico y el segundo un enfoque teórico, que aborda de manera fundamental la micromecánica de estos materiales.

El primero de ellos, el fenomenológico, tiene un peso razonablemente importante para estos materiales, una de cuyas principales aplicaciones es la de absorción de energía en impactos a baja velocidad [Gibson y Ashby, (1997)]. Así se aborda la construcción y ensayo de dispositivos experimentales [Barkley y Akay, (1992)], [Savadori (1985)], y se realizan ensayos encaminados a la caracterización de estos materiales [Mills y Hwang, (1989)], [Loveridge y Mills, (1993)], [Thorne y Progelhof, (1984)], [Thorne y Progelhof (1985)]. Señalar también que este enfoque fenomenológico facilita resultados dispersos y que en general existe una cierta confusión en torno al papel que juega la



estructura geométrica de la espuma bajo estudio y/o los mecanismos de deformación [Clutton y Rice (1991)].

El segundo punto de vista a la hora de abordar el comportamiento mecánico de las espumas poliméricas sometidas a ensayos de impacto, es el que hace referencia a la teoría microscópica de su deformación y a la posible relación estructura vs. propiedades, [Mills, (2000)], [Clutton y Rice (1991)], [Gibson y Ashby, (1982)]. En este último aspecto, para el caso de cargas lentas, tanto para las espumas de celda cerrada como para aquellas de celda abierta, es obligado citar el libro de Gibson y Ashby [Gibson y Ashby, (1997)].

Parece razonable pensar que, en relación con el material, las dos contribuciones esenciales a la respuesta mecánica de las espumas poliméricas sean, por una parte las características del polímero base (cristalinidad, comportamiento, orientación molecular, espesor lamelar, organización supramolecular, etc) y por otra la de la estructura celular (geometría, conectividad, fracción de masa en las caras, en las aristas,...) [Gibson y Ashby, (1997)]. En este contexto, y desde el punto de vista de la relación estructura-propiedades, la primera aproximación al tema del comportamiento, en compresión, a bajas velocidades de deformación, de espumas flexibles de celda abierta es debida a Rusch [Rusch, (1969)]. Este trabajo de Rusch tiene un precedente en dos artículos anteriores de Gent y Thomas [Gent y Thomas, (1959)], [Gent y Thomas (1963)], que analizan de forma teórica el comportamiento en compresión de cauchos celulares suponiendo un modelo sencillo de estructura que revisaremos posteriormente. Rusch en su trabajo, supone que la relación esfuerzo-deformación para la citada sollicitación admite una factorización en términos de una función adimensional de la deformación $\psi(\varepsilon)$ y el módulo de Young aparente de la espuma E_f . De manera que:

$$\sigma = \psi(\varepsilon)\varepsilon E_f \quad (2.2.1)$$

De esta forma y según el autor citado, $\psi(\varepsilon)$ sólo dependería de la estructura de la espuma y sería independiente de E_f y en consecuencia de la temperatura y de la velocidad de sollicitación. Propone además como relación entre el módulo relativo y la densidad relativa de la espuma, para celdas aproximadamente esféricas, la relación:



$$\frac{E_f}{E_s} = \frac{\Phi_s (2 + 7\Phi_s + 3\Phi_s^2)}{12} \quad (2.2.2)$$

donde, reiteramos, E_f es el módulo de la espuma, E_s es el módulo del material base de la espuma, y Φ_s es la fracción en volumen para la misma de material sólido; esto es:

$$\Phi_s = \frac{\rho_f}{\rho_s} \quad (2.2.3)$$

En una publicación posterior, el mismo autor extiende su estudio al caso de espumas en las que la matriz se comporta de forma frágil y a espumas flexibles, de celda cerrada o semiabierta, [Rusch (A), (1970)], estudiando la dependencia de la función $\psi(\varepsilon)$ del comportamiento de la matriz y proponiendo, para el caso de las espumas de celda semiabierta o cerrada, la siguiente relación esfuerzo-deformación:

$$\sigma = \psi(\varepsilon)\varepsilon E_f + \frac{P_0 \varepsilon f}{1 - \varepsilon - \Phi_s} \quad (2.2.4)$$

Donde f es la fracción de celdas cerradas, P_0 es la presión atmosférica y Φ_s la fracción en volumen de polímero contenido en la espuma.

En una tercera publicación el mismo autor, propone para $\psi(\varepsilon)$ una dependencia con la deformación que puede ser descrita como una suma de potencias en ε del tipo:

$$\psi(\varepsilon) = m\varepsilon^{-n} + r\varepsilon^s \quad (2.2.5)$$

Siendo n y s parámetros ajustables experimentalmente. También extiende su estudio, centrado en los dos artículos anteriores sobre la repuesta compresiva y en ensayos realizados a baja velocidad de deformación, a la absorción de energía de impacto en compresión [Rusch (B), (1970)].

Para estudiar de forma cuantitativa la capacidad de absorción de energía de las espumas poliméricas sometidas a esta sollicitación utiliza tres cantidades adimensionales: a) K , eficiencia de absorción de energía, b) I , energía disponible en el impacto por unidad de volumen dividida por el módulo aparente de la espuma, y c) (I/K) , fuerza de deceleración máxima por unidad de área dividida por el módulo aparente de la espuma.



Estos tres artículos son el origen de una serie de publicaciones posteriores [Ramon y Miltz (1990)], [Gruenbaum y Miltz (1983)], [Schwaber y Meinecke, (1971)], [Ramon y Miltz (1990)], [Miltz et al. (1989)], [Iannace et al. (2001)], en las que se extienden los trabajos de Rusch a espumas con diferentes polímeros base, con la idea de predecir las propiedades de las mismas a partir de medidas compresivas a baja velocidad de deformación, comparando en algunos casos las predicciones y los valores medidos en impacto compresivo. En nuestra opinión es especialmente interesante, desde el punto de vista fenomenológico, el artículo de Gruenbaum, [Gruenbaum y Miltz (1983)], donde el autor estudia la evolución de la eficiencia de absorción de energía en impacto compresivo y el pico de deceleración, entre otros parámetros, con el esfuerzo estático durante el impacto, el espesor de la muestra y la densidad de energía incidente en el caso de varias espumas con base poliuretano y urea-formaldeído, aunque sin dar demasiados detalles sobre el dispositivo experimental utilizado.

Citar también una interesante contribución a la construcción predictiva de las curvas de amortiguamiento, en impacto compresivo, para el caso de las espumas de polietileno de baja densidad, de celda cerrada, debida a Loveridge et al. [Loveridge y Mills, (1993)]. Estas curvas tienen una importancia crucial en el diseño de embalajes y de protecciones personales frente a impacto. Este trabajo explora la posibilidad de construir los diagramas o curvas de amortiguamiento a partir de una sola medida de impacto, con éxito aparente, encontrando errores menores del 10% entre la curva maestra y las medidas experimentales proporcionadas por la empresa productora de las espumas [Zotefoams, "Cushion Packaging Guide"] para el caso correspondiente al primer impacto. La diferencia entre la curva maestra y los valores experimentales aumenta por encima del 10% con el número de impactos sucesivos, debido, según el autor al complejo comportamiento en recuperación del polietileno de baja densidad.

Existen pocas publicaciones que aborden el efecto de la concentración de esfuerzos, en ensayos de impacto, para las espumas poliméricas. El punto de vista del impacto en indentación, en el que la superficie de contacto impactador-probeta es pequeña en comparación con la superficie de la misma aparece en Velasco, [Velasco et al., (1999)], [Velasco et al., (2000)], desde el punto de vista de la teoría de contacto de Hertz, inicialmente desarrollada para



esferas de la misma o similar rigidez en contacto cuasiestático. En esta investigación se introduce implícitamente la simplificación de considerar en los cálculos de las deformaciones locales, que cada cuerpo puede considerarse como un semiplano elástico, cargado en una pequeña zona de su superficie. Así se separa la zona del cuerpo en el que hay una gran concentración de tensiones de las zonas del sólido con una distribución de tensión que surge básicamente de las condiciones geométricas y de contorno. Para que estas simplificaciones sean válidas, debería cumplirse que el área de contacto debe ser pequeña en comparación con las dimensiones de cada cuerpo y con el cambio de radio de curvatura de la superficie cargada [Timoshenko-Goodier (1975), [Johnson (1985)], [Love, (1944)]. Velasco obtiene un buen acuerdo entre la teoría y los ensayos para una variedad de espumas de celda cerrada con base polietileno (LDPE y HDPE) o copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) obtenidas mediante diferentes procesos de producción.

Un punto de vista totalmente diferente de abordar el mismo tema de la concentración de esfuerzos es el descrito por Mills [Mills y Gilchrist (2000)], que estudian la respuesta en indentación compresiva y en cizalla, de espumas de celda abierta con base poliuretano, modelizando su comportamiento a través de la simulación por elementos finitos. El autor encuentra discrepancias de aproximadamente un 20% entre las fuerzas predichas y las medidas experimentalmente, así como una dependencia de las mismas de la geometría de la probeta y de la fricción entre la misma y la base del dispositivo de ensayo.

Para el caso de comportamiento frágil del polímero base, un acercamiento a la concentración de esfuerzos para espumas de alta densidad, con base poliestireno, desde el punto de vista fenomenológico aparece en la publicación debida a Thorne et al. [Thorne y Progelhof (1985)] donde los autores también analizan, escuetamente, los resultados de ensayos de penetración sobre espumas con base polietileno

Un aspecto muy importante en el caso de las espumas con base polietileno, poco estudiado en la literatura existente, relativo a la respuesta mecánica de las mismas frente a impacto, es el efecto del número de impacto, en una serie sucesiva de los mismos. Este efecto, en el caso de espumas de celda cerrada, con base polietileno de alta densidad, (HDPE) se estudia por Mills [Mills y Hwang, (1989)]. Este autor analiza la deformación remanente



tras una serie de impactos y el carácter de la recuperación, proponiendo dos posibles mecanismos que puedan gobernar la misma: la compresión del gas contenido en las celdas y el comportamiento viscoelástico del polímero base. Observa, asimismo, que la velocidad de la recuperación depende de la densidad, de manera que, para espumas menos densas la velocidad de recuperación es mayor en las mismas condiciones de impacto. El autor señala que este efecto puede quedar enmascarado por el hecho de que el valor de la deformación remanente es también función de la densidad de la espuma.

El autor estudia también la evolución de la deformación remanente para dos temperaturas diferentes en las espumas anteriormente citadas, observando que ésta es menor para la mayor temperatura.

Mills estudia también en este artículo la evolución del área de la probeta con el número de impacto, obteniendo un aumento de la misma en una serie de ensayos consecutivos.

Por último este mismo autor realiza interesantes observaciones sobre la elección de espumas que entren a formar parte de diversas protecciones contra impacto, como cascos, realizando una comparativa entre el comportamiento del poliestireno y del polietileno frente a series de impactos de distinta severidad.

Loveridge junto con Mills amplían el estudio anterior sobre los mecanismos de recuperación de espumas de celda cerrada con base polietileno de alta densidad [Loveridge y Mills (1991)], prestando especial atención, en una serie de impactos, al esfuerzo de colapso y su dependencia de la temperatura y de la densidad.

Para finalizar con el punto de vista experimental, es importante señalar el efecto, a menudo despreciado, de la geometría de la probeta sobre la respuesta mecánica en impacto compresivo. Sims señala este efecto en el caso de espumas flexibles de poliuretano [Sims y Bennett (1998)], comparando con los estándares al uso para la construcción de los diagramas de amortiguamiento [BS 4443, (1989)], [ASTM 1596, (1991)], estudiando además el efecto sobre las curvas de amortiguamiento de la variación del esfuerzo estático durante el proceso de dos formas diferentes, variando la masa del conjunto impactador o variando la superficie de la muestra. El citado autor obtiene discrepancias entre las dos formas de medida, para el tipo de espumas



que estudia, experimentando una mayor diferencia para esfuerzos estáticos elevados durante el impacto.

Desde el segundo punto de vista, vinculado a los aspectos teóricos, el trabajo pionero sobre el comportamiento en compresión de cauchos celulares es debido a Gent y Thomas [Gent y Thomas, (1959)], [Gent y Thomas (1963)], que suponen que la microestructura de estos materiales está compuesta de “struts” de forma cilíndrica conectados a través de esferas (“strut model”). Estos autores proponen, para la citada sollicitación, un modelo esfuerzo-deformación en el que la relación entre el esfuerzo compresivo aplicado y la deformación obtenida es del tipo:

$$\sigma = \frac{E_0 \beta^4}{(1 + \beta)^2} f(\varepsilon) \quad (2.2.6)$$

donde β es la relación promedio entre el diámetro y la longitud de los “struts”, E_0 es el módulo de Young del sólido base de la espuma, y $\Phi_s = \rho_f / \rho_s$ es la relación entre la densidad de la espuma y la del material sólido base de ésta. En este modelo se obtiene que:

$$\Phi_s = \frac{3\beta^2 + \beta^3}{(1 + \beta)^3} \quad (2.2.7)$$

Los citados autores suponen que la función $f(\varepsilon)$ a determinar experimentalmente, es una función no lineal de ε , teóricamente independiente de la densidad de la espuma. En cierta medida, los trabajos posteriores de Rusch [Rusch, (1969), [Rusch (A), (1970)], [Rusch (B), (1970), revisados en la primera parte del documento, son ampliaciones y continuaciones del de estos últimos.

Diferentes autores han evaluado de forma teórica la dependencia de la respuesta mecánica con el tamaño de celda, en espumas de celda cerrada. Mills lo hace, en compresión, a través del esfuerzo de colapso de la celda, estudiado en términos del esfuerzo necesario para que se inicie el pandeo elástico de los struts, considerados éstos sin libertad para girar y empotrados doblemente [Mills, (1994)]. Gibson estudia esta dependencia en tensión y compresión proponiendo modelos reticulares sencillos, que representen el



comportamiento tanto de espumas de celda abierta como de celda cerrada y en los casos de espumas flexibles y rígidas, escogiendo como parámetros en su estudio la longitud de la arista y el diámetro de la misma [Gibson y Ashby, (1982)].

El efecto de la fracción de polímero en aristas y caras lo estudia Mills [Mills, (2000)] a través de la medida del esfuerzo de colapso de la celda, desde el punto de vista del modelo de Kelvin para el caso de espumas de celda, tanto abierta como cerrada, en tensión y compresión, prestando una especial atención a los diferentes modos de deformación. Este mismo parámetro se estudia de forma dispersa por Gibson et al., para “Honeycombs”, y espumas tanto de celda abierta como cerrada [Gibson y Ashby, (1997)].

El efecto de la densidad de la espuma, parámetro éste muy interesante en los casos de diseño, se evalúa en diversas publicaciones de las que destacaremos el clásico artículo de Gibson [Gibson y Ashby, (1982)] en el que se proponen distintas relaciones, en primera aproximación, para el módulo de Young en espumas, calculado a través de ensayos de flexión a tres puntos:

$$\frac{E_f}{E_s} = C_1 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2 \quad (\text{celda abierta}) \quad (2.2.7)$$

$$\frac{E_f}{E_s} = C_1' \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^3 \quad (\text{celda cerrada}) \quad (2.2.8)$$

Estos mismos autores en su libro sobre los sólidos celulares [Gibson y Ashby, (1997)] corrigen el caso de las espumas de celda cerrada para incluir los efectos de los esfuerzos en las caras y de la presión del gas contenido en el interior de las celdas. En este texto describen la siguiente expresión para el módulo relativo:

$$\frac{E_f}{E_s} \approx f_s^2 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2 + (1 - f_s) \frac{\rho_f}{\rho_s} + \frac{P_0 (1 - 2\nu_f)}{E_s (1 - \rho_f / \rho_s)} \quad (2.2.9)$$

Donde $(1 - f_s)$ es la fracción de polímero sólido contenido en las caras, ν_f es el coeficiente de Poisson de la espuma (sobre el que los autores afirman que para este tipo de espumas no depende de la densidad, sino solamente de la geometría de la celda) y P_0 la presión efectiva inicial del gas en el interior de las celdas.



La contribución del gas encerrado en las celdas, para espumas de celda cerrada, en ensayos de compresión y a bajas velocidades de deformación es estudiado por Mills [Mills, (2000)]. Esta contribución es descrita posteriormente por el mismo autor [Mills, (1994)], para el caso de la respuesta de espumas de celda cerrada en impacto compresivo, así como por Burgess [Burgess, (1998)] haciendo énfasis, este último autor, en la posibilidad de predecir las curvas de amortiguamiento estudiando el comportamiento del gas durante el impacto.

Los dos últimos autores citados [Mills, (2000)], [Burgess, (1998)] señalan que en los ensayos de impacto la conductividad térmica del polímero base puede jugar un papel en el comportamiento mecánico del mismo.

Para finalizar, desde el punto de vista de las aplicaciones, la utilización de las espumas poliméricas de celda cerrada o abierta, que forman parte de protecciones frente a impacto se analiza, en el caso de los deportes, en varias publicaciones por Mills et al. [Mills et al., (2003)], [Lyn y Mills,(2001)], [Ankrah y Mills, (2003)], [Mills y Lyn (2001)]. En el caso de las espumas poliméricas que forman parte de la estructura de cascos, como forro protector interno, el mismo autor estudia las características de la respuesta de éstas, bien sean para su uso por parte de jinetes [Mills y Gilchrist, (0000)], ciclistas, [Mills, (1990)] o motociclistas [Mills y Gilchrist, (1991)], [Mills, (1996)], [Gilchrist y Mills, (1994)].

Como ya se señaló, se ha dividido esta revisión en dos partes, una fenomenológica, y otra parte teórica, correspondiente a la micromecánica de los materiales bajo estudio. No es fácil trazar la línea entre lo teórico y lo experimental, que evidentemente es bien difusa, pero el que suscribe, de forma subjetiva, la ha trazado sin ánimo de ser exhaustivo. Si la división expuesta no es correcta objetivamente, lo será al menos subjetivamente, es decir, expondrá la relación exacta entre quien juzga y el objeto juzgado.

Resumiendo, en la literatura disponible sobre el tema del impacto sobre espumas poliméricas son señalados, directa o indirectamente los siguientes factores, internos o externos, que pueden afectar a la respuesta mecánica de este tipo de materiales:



Factores internos: (no son todos independientes)

Polímero base: grado de cristalinidad, de entrecruzamiento, comportamiento (elástico, viscoelástico, viscoplástico, plástico o frágil)

Densidad.

Tipo de celda: abierta, semiabierta o cerrada.

Tamaño de celda

Geometría y orientación de la celda (*).

Fracción de masa en las caras y en las aristas.

Conectividad de las caras y aristas (*).

Tipo de gas encerrado en las celdas (espumas de celda cerrada) (*).

Conductividad térmica del polímero base (*).

Proceso de producción de las espumas (*)

Factores externos:

Esfuerzo estático durante el impacto (*).

Densidad de energía incidente (*).

Geometría del impacto (*).

Velocidad de sollicitación.

Número de impacto (*).

Factores medio-ambientales: temperatura y humedad (*).

(*) factores escasamente o no estudiados.

Ante tal profusión de asteriscos es necesario señalar que muchos autores en realidad no estudian la respuesta en impacto de estos materiales debido a la complejidad de este tipo de ensayos, sino la curva esfuerzo-deformación obtenida en compresión a baja velocidad de deformación, suponiendo que en impacto la respuesta es similar [Mills (1994)].

Hay un factor, en el caso de las espumas de celda cerrada sometidas a prolongados esfuerzos compresivos, que por su especial interés en nuestra investigación se analizará en un apartado distinto y es el efecto posible, sobre la respuesta mecánica en impacto de la espuma, de la difusión del gas contenido en las celdas hacia el exterior.



2.1 Introducción.

Las espumas poliméricas forman una sorprendente familia de materiales, tanto desde el punto de vista industrial interesado en sus posibles aplicaciones, como desde el académico que busca correlaciones entre sus propiedades eléctricas, acústicas, mecánicas, etc., y el modo en que éstas dependen de la composición y estructura microscópica.

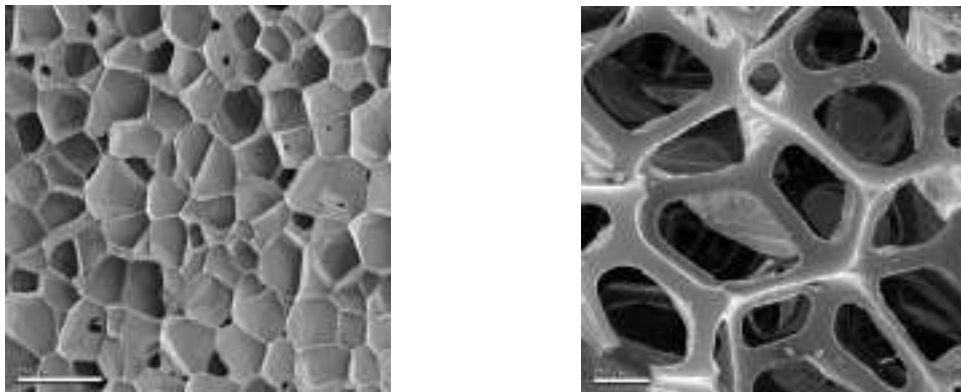


Figura 2.1.1: La micrografía de la izquierda corresponde a una espuma de celda cerrada con base polietileno y grado de expansión 40, Pe40, densidad $\rho=22 \text{ Kg/m}^3$. La micrografía de la derecha corresponde a una espuma flexible, de celda semiabierta, con base poliuretano, PU estándar, con una densidad $\rho=27 \text{ Kg/m}^3$.

La microestructura de estos materiales, en buena parte responsable del comportamiento de los mismos, es como una fina obra de orfebrería, formada por innumerables celdillas, compuestas, a su vez, por pequeñas columnas de tan sólo unas micras de longitud (“struts”), que en las espumas de celda cerrada están unidas por unas delicadas láminas de polímero base, que constituyen las caras.

Las espumas poliméricas se clasifican habitualmente atendiendo a dos criterios, el primero de ellos el de la composición de la matriz, (tabla 2.1.1), y el segundo, el del tipo de celda.

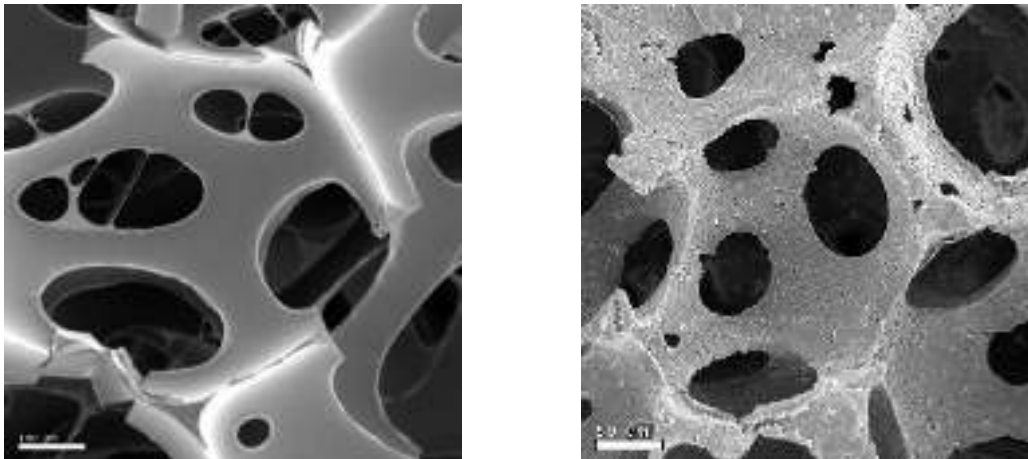


Figura 2.1.2: La micrografía de la izquierda corresponde a una espuma flexible de celda abierta con base poliuretano de alta resiliencia, PU, densidad $\rho=56 \text{ Kg/m}^3$. La micrografía de la derecha corresponde a una espuma flexible, de celda abierta, con base látex, con una densidad $\rho=78 \text{ Kg/m}^3$

Las espumas de poliolefinas son aquellas en las que el polímero base está constituido por uno o más monómeros del tipo olefina. Los monómeros que habitualmente entran a formar parte de esta clasificación en espumas son el etileno y el propileno (propeno), o dienos como el poli-isopreno bien en forma de homopolímeros o en forma de copolímeros [Mills, (2003)], [Arcos, (2002)].

	2001 (Tm)	2006 (Tm)	Crecimiento anual esperado
Poliolefinas	136000	164000	3.8
Poliestireno	869000	922000	1.2
Poliuretano	1800000	2140000	3.6
PVC	525000	597000	2.6
Otras	41350	46300	2.3
Total	3370000	3870000	2.8

Tabla 2.1.1: Datos sobre el mercado estimado de las espumas poliméricas en EEUU, correspondientes a los años 2001 y 2006 y del crecimiento anual esperado [BCC Inc., (2001)]



Atendiendo al tipo de celda, las espumas poliméricas se clasifican en espumas de celda cerrada y espumas de celda abierta, existiendo también casos intermedios, en los que hay presencia tanto de celdas abiertas como de celdas cerradas (figura 2.1.1). En las espumas de celda abierta, tanto la fase sólida como la fase gaseosa son continuas, mientras que las espumas de celda cerrada presentan una fase gaseosa discontinua y una fase sólida continua (figura 2.1.1). Hay que señalar que la continuidad de la matriz es más que dudosa para algunas matrices poliméricas y ciertos procesos de producción, apareciendo subestructuras dentro de las aristas, que presentan poros y que difícilmente pueden ser consideradas como un sólido continuo (figura 2.1.2).

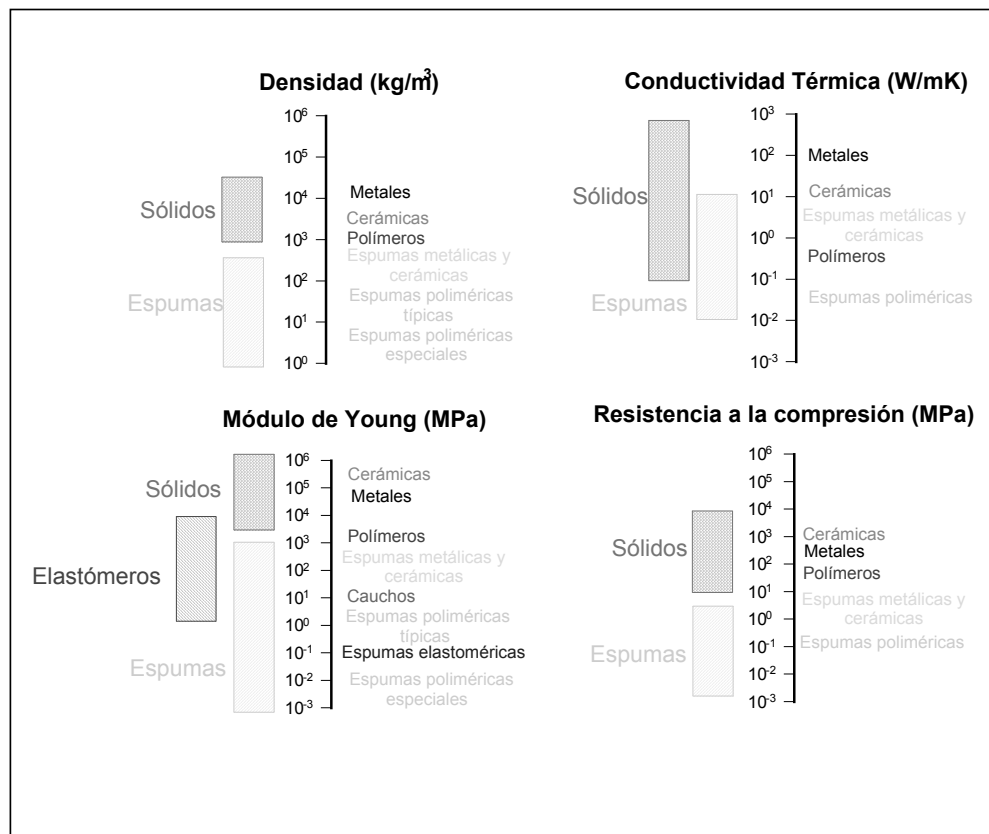


Figura 2.1.3: Comparativa entre valores típicos de la densidad, el módulo de elasticidad, la conductividad térmica y la resistencia a la compresión, correspondientes a metales, polímeros, cerámicas y sólidos celulares con distintas matrices, poliméricas, metálicas y cerámicas [Gibson y Ashby, (1997)]

Las espumas de poliolefinas, presentan una serie de características generales (figura 2.1.3) que las hacen, como ya se señaló en la introducción de esta memoria, muy interesantes para una gran cantidad de aplicaciones.



Entre esas características es destacable su bajo peso específico, el amplio rango de rigidez con que podemos encontrarlas, su gran capacidad de absorción de vibraciones mecánicas, unas magníficas propiedades térmicas, concretadas en una bajísima conductividad térmica y una masa térmica muy pequeña, un aspecto estético y un tacto agradable, un excelente comportamiento frente a impacto de baja energía, y la posibilidad de modificación de sus características eléctricas, térmicas, acústicas y mecánicas sin que estas modificaciones afecten gravemente a su “procesabilidad”.

El parámetro principal de control de la estructura de las espumas con base polimérica, tanto desde el punto de vista de su producción industrial, como a nivel de la investigación de sus propiedades, mecánicas, eléctricas térmicas y acústicas, es la densidad del producto final.

Esta correlación entre las propiedades de un material y la densidad del mismo, en concreto con su densidad relativa (ρ_f/ρ_s , donde ρ_f es la densidad de la espuma y ρ_s la densidad del sólido base), puede resultar sorprendente en comparación con los sólidos continuos; pero en el caso de los materiales celulares las características de la densidad específica gobiernan en gran medida sus propiedades, al ser un parámetro cuyo valor globaliza diversos parámetros celulares tanto microscópicos como macroscópicos.

Desde el punto de vista celular “microscópico” esta relación aparece a través de dos conjuntos de variables:

- i) La forma y el tipo de celda
- ii) La distribución de masa en los distintos elementos de la celda.

Las características de la estructura celular y su relación con la densidad relativa de la espuma (celda abierta o cerrada) puede resumirse matemáticamente en las siguientes expresiones [Gibson y Ashby, (1997)]:

$$\frac{\rho_f}{\rho_s} = C_1 \left(\frac{\delta}{\phi} \right)^2 \text{ espumas de celda abierta.} \quad (2.1.1)$$

$$\frac{\rho_f}{\rho_s} = \frac{C}{1-f_s} \left(\frac{\delta}{\phi} \right) \text{ espumas de celda cerrada.} \quad (2.1.2)$$



Expresiones en las que f_s representa la fracción de masa en las aristas (“struts”), definida como el cociente entre la cantidad promedio de masa contenida en las aristas dividida entre la masa total promedio contenida en aristas y paredes, δ representa en el primer caso el espesor de los struts y en el segundo, el espesor de pared, (ρ_f/ρ_s) representa la densidad relativa de la espuma considerada, ϕ el tamaño promedio de celda, y C_1 y C son constantes que dependen de la geometría de las celdas y que toman valores de 3.46 para dodecaedros pentagonales y de 3.348 para tetrakaidecaedros (figura 2.1.4) [Almanza, (2000)].



Figura 2.1.4: Dos tetrakaidecaedros, poliedros formados por 14 caras de las cuales ocho son hexágonos y seis son cuadrados.

Desde el punto de vista “macroscópico”, la densidad relativa está relacionada con parámetros característicos de la espuma como la fracción de polímero en volumen, definida como el volumen de polímero dividido entre el volumen total de la espuma, y con la fracción de gas en volumen, definida similarmente.

Llamando m_f a la masa total de la espuma, m_s a la masa de polímero contenido en la espuma, V_f al volumen de la espuma, V_s al volumen de polímero contenido en la espuma, y suponiendo que $m_f \approx m_s$, tenemos que:

$$\frac{\rho_f}{\rho_s} = \frac{m_f/V_f}{m_s/V_s} \approx \frac{V_s}{V_f} = \frac{V_f - V_{gas}}{V_f} = 1 - \frac{V_{gas}}{V_f} \quad (2.1.3)$$



De manera que, si Φ_{gas} es la fracción en volumen de gas, y Φ_s a la fracción de polímero en volumen, se tiene:

$$\Phi_{gas} = \frac{V_{gas}}{V_f} \approx 1 - \frac{\rho_f}{\rho_s} \quad (2.1.4)$$

$$\Phi_s = 1 - \Phi_{gas} = \frac{V_s}{V_f} \approx \frac{\rho_f}{\rho_s} \quad (2.1.5)$$

Por otra parte es importante resaltar que la densidad de la espuma es el principal parámetro macroscópico de control en todos los procesos industriales de producción de espumas con base polimérica, tanto de celda abierta como de celda cerrada.

2.2 Propiedades físicas de las espumas.

2.2.1 Propiedades Mecánicas.

En relación con las propiedades mecánicas de los sólidos celulares diremos que en la naturaleza, diversos materiales presentan este tipo de arquitectura celular. Así, citaremos algunos como la madera, cuya principal función es la estructural, viéndose sometida fundamentalmente a cargas estáticas, o los huesos reticulados, -huesos del cráneo, cabeza del fémur, etc-, que están o pueden estar sometidos a importantes cargas dinámicas. En ambos casos la combinación única de flexibilidad y ligereza surge por una parte del material base del que están formados estos materiales, y por otra, de la estructura que presentan [Gibson y Ashby, (1997)].

Revisaremos brevemente el comportamiento cualitativo de las espumas poliméricas sometidas a compresión y cizalla, las dos sollicitaciones más importantes en las aplicaciones habituales. En apartados posteriores (2.4 y 2.5) se revisarán pormenorizadamente la bibliografía relativa al comportamiento en impacto y fluencia de espumas poliméricas.



Las cargas en compresión aplicadas sobre los materiales celulares, se dividen y subdividen a través de la compleja red de aristas y caras, dando lugar primero a una respuesta elástica, que va a depender de la reacción reversible de la red celular frente a sollicitaciones locales de torsión, flexión, tracción y compresión. Posteriormente, si la carga aumenta suficientemente, se produce el colapso elástico de la estructura. Finalmente y para más altos esfuerzos, el material densifica. De esta forma, los materiales celulares presentan un notable comportamiento no lineal en compresión (figura 2.2.1.1), debido a los diferentes mecanismos de deformación que se “activan” conforme se incrementa la carga aplicada [Gibson y Ashby, (1997)].

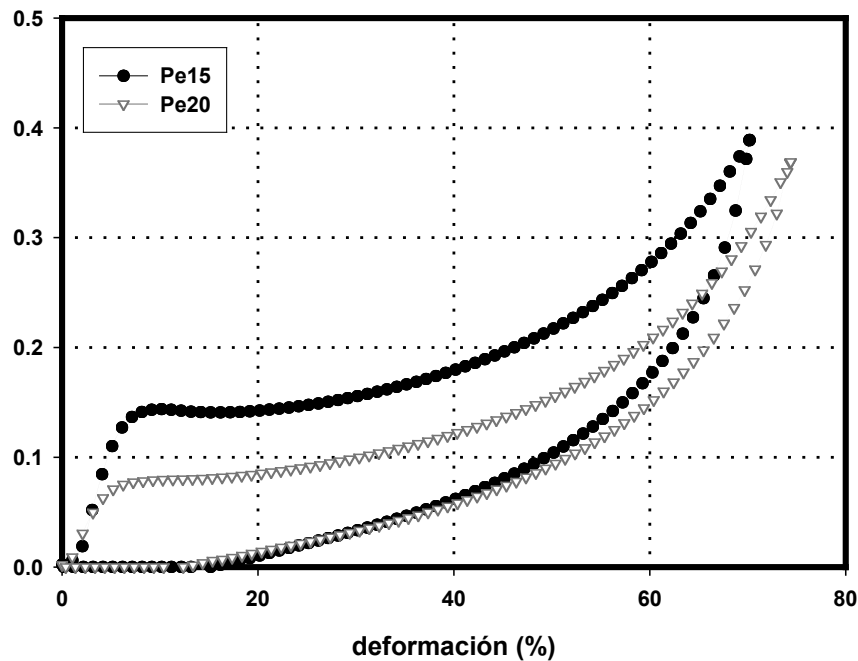


Figura 2.2.1.1: Respuesta mecánica en un ensayo de compresión a baja velocidad de deformación (0.1 s^{-1}), de dos espumas de celda cerrada con base polietileno, Pe15 ($\rho=60 \text{ Kg/m}^3$) y Pe20 ($\rho=31 \text{ Kg/m}^3$)

De nuevo la densidad relativa es el parámetro que se utiliza para caracterizar el comportamiento en compresión de estos materiales, tanto de celda abierta como de celda cerrada. Gibson y Ashby [Gibson y Ashby, (1997)] proponen las siguientes expresiones para dar cuenta del módulo de Young (E_f) el módulo en cizalla (G_f) y el coeficiente de Poisson (ν_f), en términos de los mismos parámetros, correspondientes al material base (E_s, ρ_s, G_s):



Para espumas de celda abierta:

$$\frac{E_f}{E_s} \approx \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2 \quad (2.2.1.1)$$

$$\frac{G_f}{G_s} \approx \frac{3}{8} \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2 \quad (2.2.1.2)$$

$$\nu_f \approx \frac{1}{3} \quad (2.2.1.3)$$

Aunque los datos estudiados por estos autores presentan una más que notable dispersión.

Para el caso de los materiales de celda cerrada las ecuaciones son:

$$\frac{E_f}{E_s} \approx f_s^2 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2 + (1 - f_s) \frac{\rho_f}{\rho_s} + \frac{P_0 (1 - 2\nu_f)}{E_s (1 - \rho_f / \rho_s)} \quad (2.2.1.4)$$

$$\frac{G_f}{E_s} \approx \frac{3}{8} \left[f_s^2 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2 + (1 - f_s) \frac{\rho_f}{\rho_s} \right] \quad (2.2.1.5)$$

$$\nu_f \approx \frac{1}{3} \quad (2.2.1.6)$$

Donde $(1 - f_s)$ es la fracción de polímero sólido contenido en las caras, ν_f es el coeficiente de Poisson de la espuma (parámetro del que los autores afirman que para este tipo de espumas no depende de la densidad, sino solamente de la geometría de la celda) y P_0 la presión efectiva inicial del gas en el interior de las celdas.

De nuevo como en el caso de las espumas de celda abierta estos resultados son más bien representativos de tendencias y la bondad de los ajustes depende en gran medida de f_s , que es función del material base y del proceso de producción.

Los mismos autores estudian el comportamiento de las espumas sometidas a sollicitaciones como la tracción o los ensayos de fatiga y la fractura de las mismas, estando estos estudios condicionados por la escasez de datos en la literatura y por la concentración de los mismos para ciertos materiales base.



Es importante señalar que Gibson y Ashby no estudian el efecto del entrecruzamiento, de la topología celular, ni del proceso de producción en las propiedades mecánicas del producto final, tratando a materiales muy diferentes como un conjunto homogéneo.

2.2.2 Propiedades Térmicas.

En cuanto a las propiedades térmicas diremos que, como ya se señaló, estos materiales, especialmente las espumas poliméricas de celda cerrada, presentan unas excelentes propiedades térmicas, que se concretan en una bajísima conductividad térmica y una baja masa térmica [Gibson y Ashby, (1997)], [Rodríguez-Pérez, (1998)], [Glicksman, (1994)]. De hecho se pueden conseguir valores sorprendentes para la conductividad térmica a temperatura ambiente, del orden de $\lambda \approx 0.017 W/mK$, aproximadamente un 36% menor que la del aire a esa misma temperatura ($\lambda \approx 0.0263 W/mK$, excluido el transporte por convección), para espumas de celda cerrada, con base fenólica, con una densidad $\rho = 48 Kg/m^3$, y con clorofluorocarbono (CFC-011) como gas contenido en las celdas [Glicksman, (1994)].

Diversos factores son responsables de esta débil conductividad térmica: la baja conductividad térmica de la matriz, que en el caso del polietileno de baja densidad (LDPE), a temperatura ambiente es $\lambda \approx 0.30 W/(mK)$, la pequeña fracción en volumen de fase sólida (parámetro relacionado con la densidad relativa de la espuma como ya vimos en párrafos anteriores) y el pequeño tamaño de celda, que, virtualmente, anula el efecto debido a la convección. El número de Rayleigh, que da cuenta de la activación efectiva para el mecanismo de convección en el transporte térmico, es para espumas con tamaños de celda del orden del milímetro, de entre tres y cuatro órdenes de magnitud menor que el valor crítico para éste mecanismo; esto sucede tanto en el caso de que el gas contenido en las celdas sea aire, como si el gas contenido es del tipo clorofluorocarbono (CFC), [Rodríguez-Pérez, (1998)].



Otro hecho que contribuye a la reducción de la conductividad térmica en este tipo de materiales, es la pequeña contribución de la transmisión de calor por radiación, debido a las múltiples reflexiones y absorciones que se producen en las paredes de las celdas que forman la estructura de los mismos [Glicksman, (1994)].

Rodríguez-Pérez et al. desarrollaron un modelo teórico para predecir la conductividad térmica en condiciones estacionarias (el perfil de temperaturas no cambia con el tiempo) de espumas de celda cerrada, con base polietileno, entre 24 °C y 50 °C [Rodríguez-Pérez, (1998), [Martínez-Díez et al, (2001)], [Almanza et al. (1999)], [Almanza et al. (2000)]. En el mismo, se considera la conductividad térmica efectiva (λ) de la espuma, como una suma de cuatro términos, que dan cuenta, respectivamente, de la conducción a través de la fase sólida (λ_s), de la conducción a través de la fase gaseosa (λ_g), del término relativo a la transmisión de calor por radiación (λ_r), y del término correspondiente a la transporte de calor por convección del gas contenido en el interior de la celda (λ_c).

$$\lambda = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_r + \lambda_c \quad (2.2.2.1)$$

Despreciando el término correspondiente al transporte convectivo en el interior de las celdas, los citados autores llegan a la siguiente expresión:

$$\lambda = \frac{1}{3}(2 - f_s)\Phi_s\lambda_s + \Phi_g\lambda_g + \frac{4\pi\sigma T^3 L}{1 + \left(\frac{L}{\phi}\right)\left(\frac{1}{T_N} - 1\right)} \quad (2.2.2.2)$$

Donde f_s representa la fracción de masa en las aristas, Φ_s la fracción de sólido en volumen, Φ_g la fracción de gas en volumen, σ la constante de Stefan-Boltzman, T la temperatura absoluta, ϕ el tamaño promedio de celda, L representa el espesor de la espuma y T_N representa la fracción de energía transmitida por una pared celular (incluyendo reflexiones internas).

Este último factor se puede estimar para una membrana de espesor L_s utilizando:



$$T_N = \frac{1-r}{1-rt} \left[\frac{(1-r)t}{1-rt} + \frac{1-t}{2} \right] \quad (2.2.2.3)$$

donde r representa la fracción de energía incidente que se refleja en cada interfase gas-sólido, y que admite en función del índice de refracción w de la matriz, una expresión del tipo:

$$r = \left(\frac{w-1}{w+1} \right)^2 \quad (2.2.2.4)$$

t representa la fracción de energía transmitida a través de la membrana celular, de espesor L_s , expresada mediante la ley de Bouguer:

$$t = \exp(-aL_s) \quad (2.2.2.5)$$

Siendo a es el coeficiente de absorción de la matriz.

De nuevo se puede relacionar la conductividad efectiva de la espuma predicha por el modelo con la densidad relativa, sin más que sustituir en la ecuación (2.2.2.1), las ecuaciones (2.1.4) y (2.1.5), de manera que:

$$\lambda = \frac{1}{3} (2 - f_s) \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right) \lambda_s + \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_s} \right) \lambda_g + \frac{4\pi\sigma T^3 L}{1 + \left(\frac{L}{\phi} \right) \left(\frac{1}{T_N} - 1 \right)} \quad (2.2.2.6)$$

De forma general, podemos decir que, para las espumas poliméricas de celda cerrada, las que mejor aíslan térmicamente son las de baja densidad, con celdas de pequeño diámetro, y alargadas en la dirección perpendicular al flujo de calor. También señalar algo que se olvida con demasiada frecuencia, y es que el peso del término radiativo puede condicionar la respuesta de la espuma para espesores por debajo de un valor crítico [Rodríguez-Pérez, (1998)].

En cuanto al resto de propiedades térmicas de las espumas, de celda cerrada, con base polimérica, ya se señaló que la “masa térmica” de estos materiales es pequeña, de manera que la cantidad de calor intercambiada durante su calentamiento o enfriamiento, cuando forman parte de sistemas de aislamiento térmico será pequeña. Esto es esencial en los sistemas de aislamiento para temperaturas muy bajas, para minimizar el consumo de refrigerante. Por otra parte hay que destacar que estos materiales son la mejor solución de aislamiento térmico que no involucra sistemas de vacío.



El punto de fusión de las espumas con base polimérica es el correspondiente al sólido base. En estos términos que la temperatura máxima de utilización, en ausencia de esfuerzo mecánico, corresponderá a la del polímero base. En presencia de esfuerzo mecánico, aparecerán fenómenos como la “fluencia” que serán analizados en un apartado posterior de esta memoria.

El calor específico C_p , para las espumas poliméricas, consideradas como un sistema de dos fases, una fase sólida y una fase gaseosa, se calcula mediante la “ley de mezclas”, como la suma del calor específico correspondiente a cada fase multiplicada por su fracción en peso. En nuestra situación experimental se puede considerar que es aproximadamente igual al calor específico del sólido base, dada la baja densidad de las muestras.

El coeficiente de expansión térmica, (α) para las espumas de celda abierta con base polimérica, coincide en primera aproximación con el correspondiente al sólido matriz [Gibson y Ashby, (1997)]. En el caso de las espumas de celda cerrada con base polimérica de baja rigidez (como son las poliolefinas), el cambio de tamaño con la temperatura estará gobernado tanto por el polímero base como por el del gas encerrado en las celdas, de manera que para espumas flexibles tendremos grandes coeficientes de expansión térmica, cercanos, en las espumas de muy baja densidad a los del aire. La evolución de este coeficiente en las cercanías del punto de fusión, para las espumas entrecruzadas de celda cerrada, (figura 2.2.2.1), nos proporcionará una interesante información sobre la geometría y orientación celular.

Por último, sobre propiedades térmicas de estos materiales, hablaremos brevemente sobre la “resistencia al choque térmico”, que está relacionada con los esfuerzos de origen térmico que aparecen en la superficie de los materiales debido a cambios bruscos de temperatura.

Matemáticamente, en la superficie de un material, con coeficiente de expansión térmica α , módulo de Young E y coeficiente de Poisson ν , sometido a un cambio brusco de temperatura ΔT , los esfuerzos de origen térmico, se pueden expresar como [Gibson y Ashby, (1997)]:



$$\sigma = \frac{E\alpha\Delta T}{1-\nu} \quad (2.2.2.7)$$

Este esfuerzo en principio, parecería no tener importancia en materiales flexibles, pero tiene una importancia crucial en algunos procesos de producción de los mismos, como sucede en el moldeo por compresión.

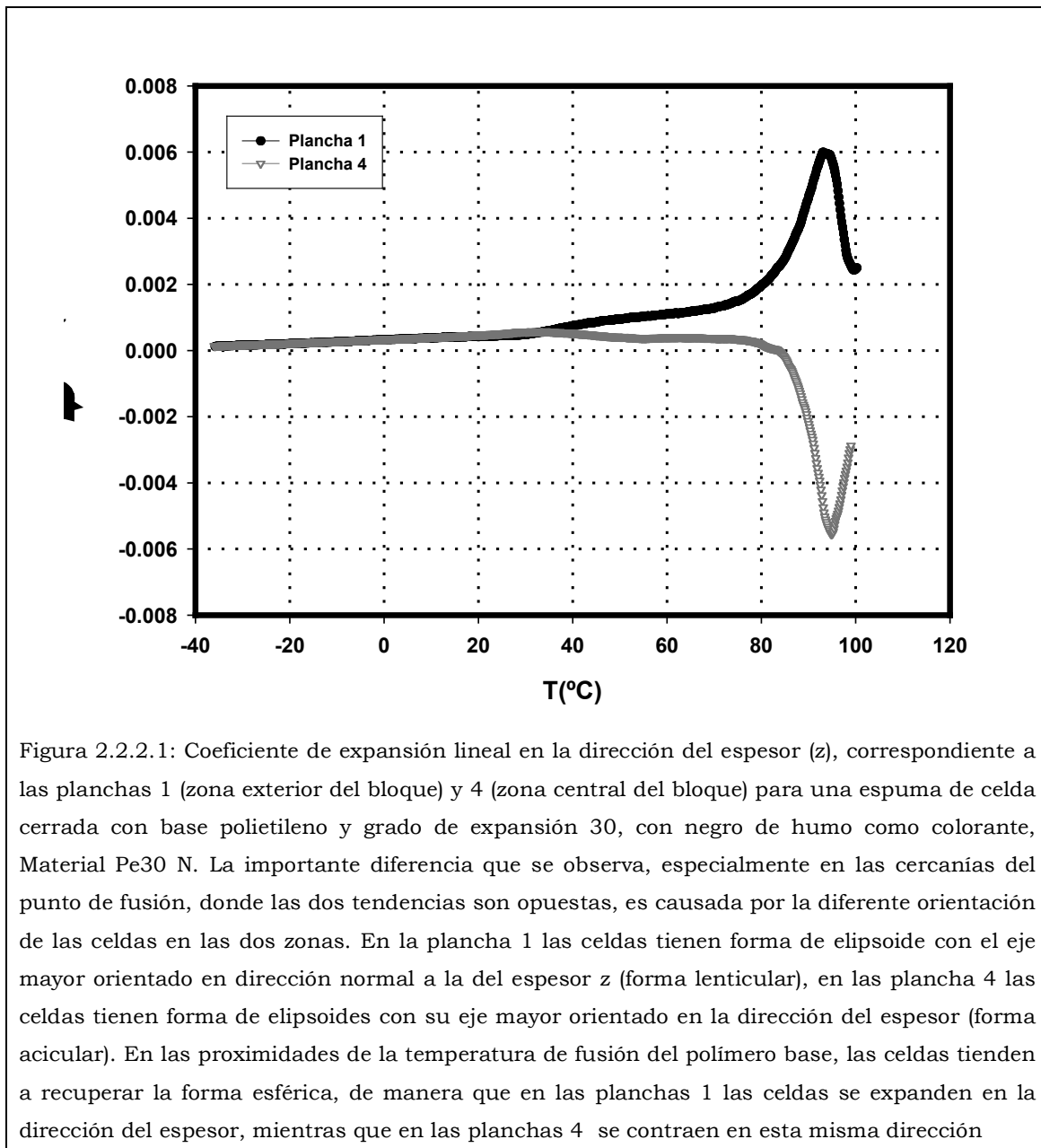


Figura 2.2.2.1: Coeficiente de expansión lineal en la dirección del espesor (z), correspondiente a las planchas 1 (zona exterior del bloque) y 4 (zona central del bloque) para una espuma de celda cerrada con base polietileno y grado de expansión 30, con negro de humo como colorante, Material Pe30 N. La importante diferencia que se observa, especialmente en las cercanías del punto de fusión, donde las dos tendencias son opuestas, es causada por la diferente orientación de las celdas en las dos zonas. En la plancha 1 las celdas tienen forma de elipsoide con el eje mayor orientado en dirección normal a la del espesor z (forma lenticular), en las plancha 4 las celdas tienen forma de elipsoides con su eje mayor orientado en la dirección del espesor (forma acicular). En las proximidades de la temperatura de fusión del polímero base, las celdas tienden a recuperar la forma esférica, de manera que en las planchas 1 las celdas se expanden en la dirección del espesor, mientras que en las planchas 4 se contraen en esta misma dirección

Si suponemos al material dividido en rebanadas infinitesimales en la dirección del espesor, durante el proceso de producción, y debido a los gradientes de temperatura (no olvidemos que estos materiales tienen una



conductividad térmica muy baja) que se producen en ésta dirección, aparecen tensiones residuales de origen térmico (figura 2.2.2.1), que en algunos casos pueden llegar a producir importantes problemas en la calidad de los lotes.

2.2.3 Propiedades acústicas.

Pasando a las propiedades acústicas de las espumas poliméricas, diremos primero, y de forma general, por situar el problema, que el tratamiento acústico involucra dos posibles aspectos, el aislamiento y el acondicionamiento acústicos. La finalidad del aislamiento es procurar evitar la entrada o salida de ruidos de un determinado recinto, mientras que en el caso del acondicionamiento lo que se procura es optimizar el tiempo de reverberación para lograr una buena distribución de sonido y un ruido de fondo adecuado en un determinado recinto. En ambas aplicaciones el uso de espumas de celdilla abierta es un recurso importante. Es por ello que nuestro grupo está muy interesado en esta propiedad en espumas de poliolefinas de celda abierta, que no es el caso en el que se centra esta memoria.

2.2.4 Propiedades eléctricas.

En cuanto a las propiedades eléctricas de las espumas, diremos en principio que cuando se conforman sólidos celulares a partir de materiales conductores, la resistividad de los mismos aumenta, de manera que [Gibson y Ashby, (1997)]:

$$R_f \propto \frac{R_s}{(\rho_f/\rho_s)} \quad (2.2.4.1)$$

donde R_f es la resistividad del material celular, y R_s la del sólido base.

Los materiales poliméricos son en general buenos aislantes, de manera que su resistividad es elevada. En el caso de polímeros en los que su estructura molecular presenta una marcada polaridad (no es el caso del polietileno ni del polipropileno), la resistividad puede cambiar notablemente por absorción de agua.



Y para las espumas poliméricas, la excepcionalmente baja permitividad dieléctrica que presentan -medida de la energía eléctrica almacenada por unidad de volumen en un material, cuando éste está inmerso en un campo eléctrico- las hace especialmente adecuadas por ejemplo para su utilización en paneles y cúpulas que deban transmitir microondas.

Lógicamente la presencia de grupos polares aumenta la constante dieléctrica.

Una ventaja importante a la hora de utilizar espumas como aislantes eléctricos es la reducción en la constante dieléctrica, que para estos materiales es inversamente proporcional al grado de expansión (la densidad relativa es inversamente proporcional al grado de expansión) [Gibson y Ashby, (1997)]:

$$\varepsilon_f = 1 + (\varepsilon_s - 1) \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right) \quad (2.2.4.2)$$

Una constante dieléctrica relativa de 1.50 se puede conseguir con un grado de expansión de 2.

Otros beneficios del espumado en este campo incluyen [Tragesser, (1977)]:

- i) Reducción de peso.
- ii) Permite un mayor tamaño de los conductores para reducir la ruptura dieléctrica, sin incremento neto en la impedancia, debido al efecto de compensación de una baja permitividad.
- iii) Reducción en las pérdidas de potencia.
- iv) Reducción de capacidad en caso de circuitos de alta frecuencia.



2.3 Mercado Actual y Aplicaciones

La industria del plástico, por su dinamismo, y la versatilidad de sus productos, ha evolucionado ampliando sus mercados, de forma que en el año 2002, el consumo global de termoplásticos en Europa superó los 33 millones de toneladas [Kluth, (2003)]. Es destacable el impulso de los sectores de la automoción y el envasado, condicionado el primer sector por la preocupación ante los cambios legislativos en la Unión Europea, en torno a la reciclabilidad de los productos, principalmente en aquellos que entran a formar parte de los automóviles.

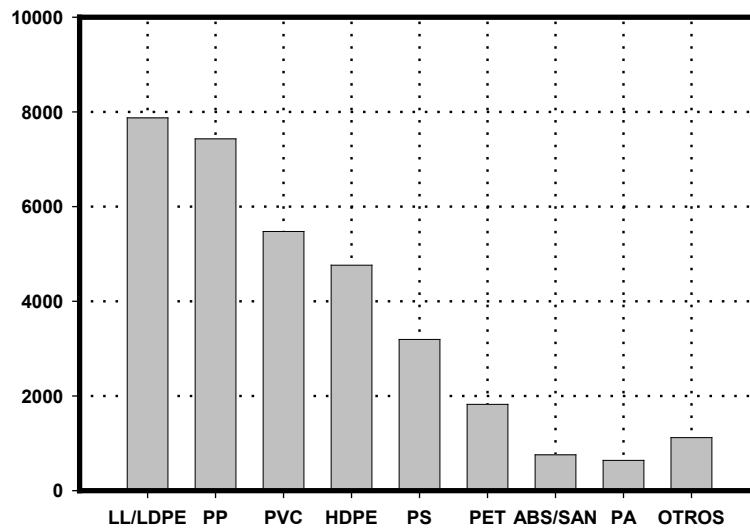


Figura 2.3.1: Distribución de la demanda de polímeros termoplásticos en Europa Occidental en el año 2002

La demanda global de termoplásticos en Europa viene dominada por el polietileno de baja densidad (LDPE), seguido a corta distancia por el polipropileno (figura 2.3.1). Existe una tendencia a sustituir materiales basados en poliestireno y PVC por materiales con base poliolefina, que se perciben como más fácil y económicamente reciclables [Kluth, (2003)].

España utiliza un 10% de los termoplásticos que se consumen globalmente en la Europa Occidental, siendo la demanda por habitante similar a la alemana, y superior a la francesa o la británica (figura 2.3.2), [Kluth, (2003)].

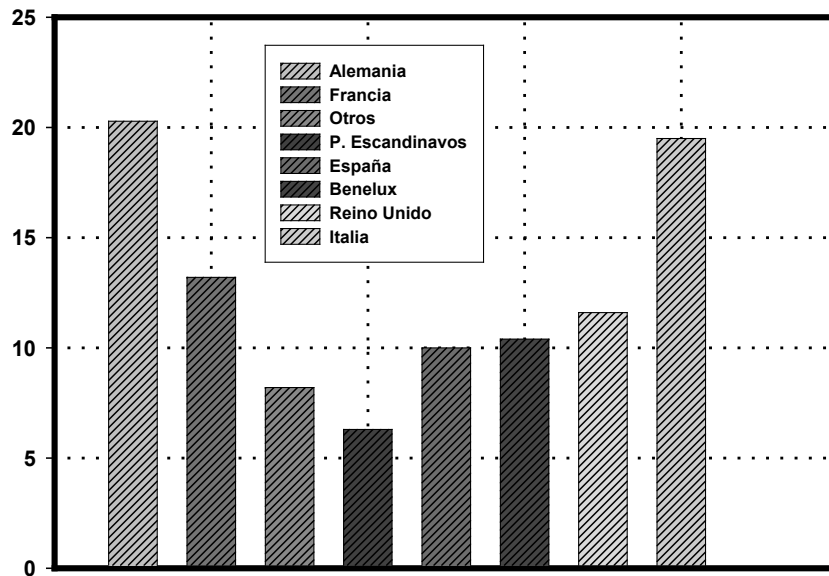


Figura 2.3.2: Distribución por países de la demanda de polímeros en Europa Occidental en el año 2002.

Y en relación con las espumas poliméricas, las crecientes aplicaciones en las que se aprovechan sus notables propiedades hacen que tengan una importancia relativa, que va en aumento dentro de la industria global del plástico. Así, en el año 2001, en Estados Unidos, la industria de las espumas plásticas representaba el 10% de la demanda total de plásticos y las perspectivas para el 2006 son interesantes como se puede ver en la figura 2.3.3 [BCC Inc., (2001)].

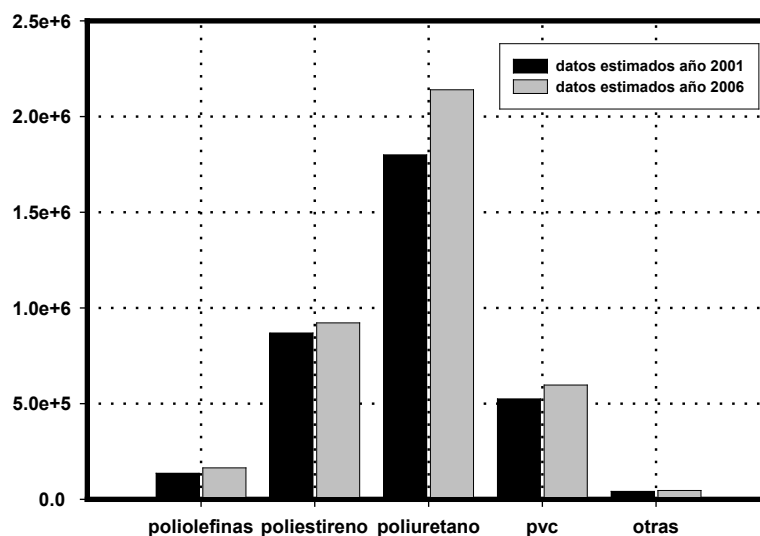


Figura 2.3.3: Datos estimados sobre el consumo de espumas poliméricas en Estados Unidos en los años 2001 y 2006.



Se observa también en esta figura que el material con una mayor demanda en USA es el poliuretano, que encuentra aplicaciones diversas en la construcción, la industria del mueble y en la del automóvil, siendo los siguientes materiales, el poliestireno y el PVC, por este orden respectivamente. Es de destacar que el crecimiento porcentual anual esperado entre los años 2001 y 2006 para las poliolefinas es el mayor de los materiales citados (figura 2.3.4), en una valoración que puede ser matizada por los precios del petróleo.

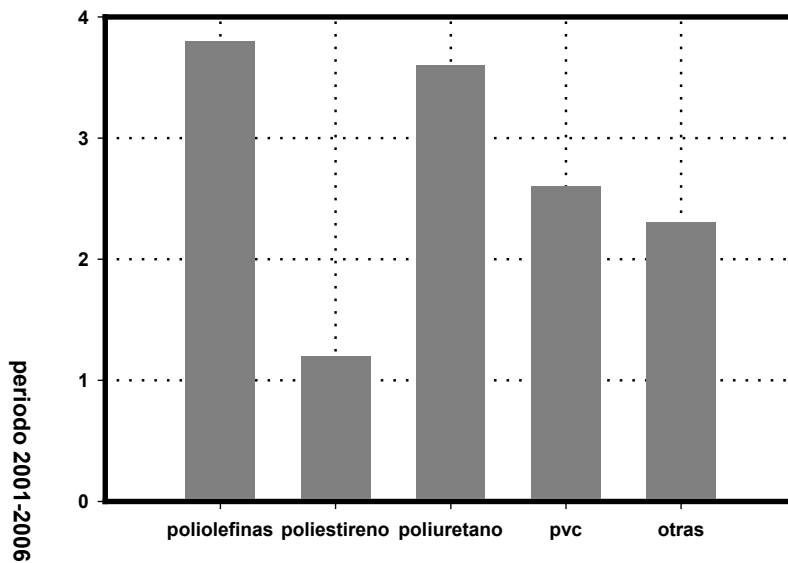


Figura 2.3.4: Crecimiento anual esperado en USA para el mercado de las espumas con base polimérica

Repasando brevemente las distintas tecnologías actuales de producción de espumas de celda cerrada, con base poliolefina, debemos distinguir dos tipos de materiales esencialmente diferentes en cuanto a su forma externa: los productos fabricados en forma de láminas y los producidos en forma de bloques.

Dentro del primer grupo, los productos se fabrican en procesos semi-continuos utilizando agentes espumantes químicos y reticulado físico o químico, tienen en general un espesor máximo limitado (menor de aproximadamente 15 mm), su ancho es de entre 1 m y 2.5 m. Con estas características, la longitud de las bobinas que se preparan puede llegar ser de 50 a 400m, dependiendo del espesor de la lámina.



Y en relación con la densidad del producto final, se pueden fabricar materiales con densidades en el rango entre 30 y 300 kg/m³. Los polímeros base que se utilizan son el polietileno de baja densidad (LDPE), el polietileno de alta densidad (HDPE), el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), polipropileno y mezclas de estas resinas. Entre las empresas que usan esta tecnología destacar Sekisui Alveo, compañía de origen japonés y con fábricas en Japón, Holanda, País de Gales y Estados Unidos, Trocellen, Sentinel, Palziv y Fagerdala.

En cuanto a los productos en forma de bloque existen dos tecnologías diferenciadas. La primera basada en el método autoclave, que utiliza nitrógeno gas como agente espumante y que presenta la ventaja esencial de no dejar restos de agente espumante en el material final. En contrapartida, los bloques que se fabrican tienen un espesor máximo limitado a unos 30 mm. El rango de densidades que se consigue en este proceso está entre 20 y 100 kg/m³ y las resinas utilizadas son similares a las citadas anteriormente en la tecnología semicontinua. Este proceso de producción es utilizado por la empresa Zotefoams en Inglaterra y suministra espumas de celda cerrada.

La segunda tecnología de producción de espumas, de celda cerrada en bloques, es el método del moldeo por compresión. Es un proceso que implica a un agente espumante químico para producir la estructura celular, permite producir bloques mayor espesor, normalmente de 90 mm y puede alcanzar los 120 mm. Las densidades que se están consiguiendo varían de los 25 kg/m³ hasta los 300 kg/m³ y los polímeros utilizados son similares a los citados previamente, con la excepción del polipropileno. Empresas que utilizan esta tecnología son OK Company S.A. (España), Palziv (Israel), Sanwa-Kako (Japón), Sentinel (E.E.U.U.) y Sekisui Alveo (sólo densidades superior a 100 Kg/m³), Trocellen (Alemania), Unicel (Hungría).

En cuanto a las aplicaciones reales de estos materiales, en concreto de las espumas poliméricas de celda cerrada, reticuladas o no, el principal sector de aplicación es el embalaje, de bienes industriales o de consumo, actuando como sistemas de amortiguamiento contra impacto y vibraciones.



El segundo sector de aplicación de las espumas poliméricas de celda cerrada es el deportivo, en el que se aprovecha su flexibilidad, sus buenas características estéticas, al poder ser coloreadas, y la excelente respuesta frente a impacto, formando parte de colchonetas y protecciones personales contra choques, como cascos, coderas, rodilleras, petos, etc. (tabla 2.3.1)

SECTORES DE APLICACIÓN DE LAS ESPUMAS DE CELDA CERRADA	
Embalaje _____	24%
Deporte y Ocio _____	20%
Industrial _____	16%
Automóvil _____	11%
Construcción _____	10%
Juguetes _____	7%
Medicina y Sanidad _____	5%
Otros _____	7%

Tabla 2.3.1: Porcentaje correspondiente a las aplicaciones, según sectores, de las espumas de celda cerrada.

Por último señalar que las espumas que analizamos en nuestra investigación y el estudio de las propiedades en que nos hemos centrado (impacto y fluencia) abarcan, al menos, un 44% de las aplicaciones actuales de estos materiales.

2.4 Técnicas de Impacto.

Como ya se citó en la introducción de esta memoria, la información científica sobre el tema de la respuesta mecánica de espumas de poliolefinas, evaluada a través de ensayos de impacto puramente compresivo, es escasa, sin embargo, de cara a fijar qué aspectos son conocidos y en cuales la falta de información es mayor, se realizó una revisión del estado del arte en este tema.



En este apartado se resumen brevemente las contribuciones más significativas realizadas en los últimos treinta años, como punto de partida de posteriores discusiones.

Los impactos son sollicitaciones dinámicas de corta duración e intensidad elevada que se producen cuando dos cuerpos entran en contacto con una velocidad relativa tal, que los efectos inerciales no se puedan despreciar. Los ensayos de caracterización para este tipo de sollicitación son complejos y su optimización exige un análisis específico [Goicolea, (2000)], estableciendo la aproximación fenomenológica, unas bases firmes para evaluar y predecir el comportamiento de diversos tipos de materiales. Sin embargo, el elevado número de variables, tanto externas (del propio experimento), como internas (del material) hacen muy complejo el diseño y la realización de estudios sistemáticos.

Las teorías del impacto mecánico han ido evolucionando para dar lugar a cuatro aproximaciones, diferenciadas y relacionadas, cuya aplicación depende de la velocidad de sollicitación y de los materiales involucrados:

- i) Aproximación desde la mecánica clásica.
- ii) Aproximación desde la teoría de propagación de ondas de tensión elástica.
- iii) Aproximación desde la mecánica del contacto.
- iv) Aproximación desde el comportamiento plástico de materiales.

La primera de ellas, la que hemos denominado “aproximación desde la mecánica clásica”, se caracteriza por basarse en las leyes fundamentales de la dinámica para predecir las velocidades de los cuerpos implicados en el choque, inmediatamente después de producirse éste, etc.

Dentro de los procedimientos clásicos de la mecánica de sistemas rígidos [Goldsmith, (2001)], el impacto se estudia mediante la teoría de impulsiones, suponiendo que su duración se considera instantánea.

Recordemos el concepto mecánico de “impulsión” o “percusión”, fenómeno por el cual una partícula o sistema de partículas materiales experimentan un cambio brusco de velocidad, sin cambio apreciable en la posición. El proceso



es tan rápido que puede considerarse “instantáneo”, o al menos de una duración τ inapreciable [Lleó, (1975)].

En esta primera aproximación no se predicen valores útiles de la fuerza de contacto entre cuerpos, o las tensiones en los mismos, de manera que su aplicabilidad en problemas de ingeniería es limitada.

Por otra parte, en la mayoría de situaciones reales, es necesario un estudio más detallado, que considere cómo se produce la pérdida de energía durante el impacto, así como la posible degradación de los materiales sometidos al mismo [Goldsmith, (2001)].

La segunda, denominada, “aproximación desde la teoría de propagación de ondas de tensión elástica”, hace referencia al estudio de las ondas de tensión que se propagan en los cuerpos que chocan, y que tienen como origen la zona de contacto. Si la fracción de la energía disponible que se transforma en vibraciones es importante, o si nos queremos centrar en el análisis de las deformaciones y/o tensiones locales creadas por la perturbación, entonces, la aproximación clásica es insuficiente para describir el fenómeno del choque [Goldsmith, (2001)], [Timoshenko-Goodier (1975)], [Kolsky, (1963)].

En este modelo, la perturbación generada en la zona de contacto se propaga hacia el interior de los cuerpos que chocan, y lo hace con una velocidad finita, de manera que la reflexión de estas perturbaciones en los límites del cuerpo y la interferencia entre componentes transitorias de la misma, de distinta frecuencia, hace que éste oscile y vibre de forma característica. [Goldsmith, (2001)]

En esta aproximación, los procesos de impacto se pueden clasificar en longitudinales, transversales y torsionales, dependiendo del carácter de la perturbación predominante generada en el mismo [Goldsmith, (2001)].

Por otra parte, el efecto de las vibraciones es despreciable cuando el período de aplicación de la fuerza (duración efectiva del choque), es grande en comparación con el período de la frecuencia natural más baja de cada cuerpo, de manera que durante el tiempo de contacto, y debido a las numerosas reflexiones producidas en el interior de los mismos, éstos se hallen en un estado de cuasiequilibrio [Timoshenko-Goodier (1975)], [Goldsmith, (2001)].

La tercera aproximación al fenómeno del impacto es la que toma como punto de partida la denominada Mecánica del Contacto. Esta aproximación es



la que habitualmente se utiliza, en sus versiones cuasiestática (aplicación lenta de las cargas) o dinámica (cargas que varían rápidamente en el tiempo), por todos aquellos autores que quieren obtener información precisa sobre las distribuciones tensionales que se producen localmente en las zonas de contacto [Johnson (1985)].

Por último, la cuarta aproximación, es aquella que toma como base el análisis del comportamiento plástico de materiales (plasticidad y fractura). En algunos casos la velocidad de los cuerpos que chocan es tan elevada que se produce una deformación permanente significativa en la zona de contacto de los mismos, causada de forma irreversible, por la conversión de la energía cinética disponible en calor y distorsión de la estructura de los materiales [Goldsmith, (2001)]. Estos fenómenos no pueden ser descritos en el marco de la primera ni de la segunda aproximaciones.

Indicar que en este último cuarto modelo existen dos enfoques generales, el hidrodinámico y la teoría de la propagación de ondas plásticas [Goldsmith, (2001)].

La utilización de uno u otro de estos cuatro enfoques del tema de impacto en materiales, ha venido determinada por las aplicaciones concretas y su desarrollo fundamental, históricamente, se ha centrado en los metales y estructuras metálicas, surgiendo paralelamente ramas especializadas para el caso de los materiales de construcción.

A medida que los plásticos han ido ganando mercado como materiales estructurales y funcionales, se ha tenido que prestar una mayor atención a la aplicación de estos modelos, principalmente en relación con la posible dependencia del tiempo de su respuesta mecánica, para esfuerzos y temperaturas inusualmente bajos [Ferry (1980)]. También los dispositivos experimentales para ensayar el comportamiento mecánico de los polímeros han ido evolucionando, primero en forma mimética a los utilizados para los metales y en algunos casos, como en el del impacto, de forma claramente divergente [Savadori (1985)].

Estas circunstancias están presentes en el caso del polietileno, material cuya respuesta mecánica presenta un marcado carácter viscoelástico [Lai, (1959)], [Ferry (1980)], y lo están también, con mayor intensidad, en las



espumas con base polietileno [Gibson y Ashby, (1997)], [Rodríguez-Pérez, (1988)].

En cualquier caso, el tema de la caracterización de espumas poliméricas sometidas a impacto es de una fascinante complejidad. La mayor parte del desarrollo experimental se ha llevado a cabo con espumas de celda cerrada, debido a que éstas se utilizan de forma universal formando parte de embalajes y protecciones personales contra impacto [Mills, (1994)], no obstante no hay que perder de vista las espumas de celda abierta, utilizadas también, en el embalaje de productos electrónicos y en otras muchas aplicaciones en las cuales las anteriores de celda cerrada no son competitivas [Gibson y Ashby, (1997)].

La respuesta mecánica de espumas poliméricas sometidas a impacto se aborda en la bibliografía, de forma general, desde dos puntos de vista principales. El primero de ellos es el fenomenológico y el segundo un enfoque teórico, que aborda de manera fundamental la micromecánica de estos materiales.

El primero de ellos, el fenomenológico, tiene un peso razonablemente importante para estos materiales, una de cuyas principales aplicaciones es la de absorción de energía en impactos a baja velocidad [Gibson y Ashby, (1997)]. Así existen trabajos sobre la construcción y ensayo de dispositivos experimentales [Barkley y Akay, (1992)], [Savadori (1985)], y sobre ensayos encaminados a la caracterización de estos materiales [Mills y Hwang, (1989)], [Loveridge y Mills, (1993)], [Thorne y Progelhof, (1984)], [Thorne y Progelhof (1985)]. Señalar también que este enfoque fenomenológico facilita resultados dispersos y que en general existe una cierta confusión en torno al papel que juega la estructura geométrica de la espuma bajo estudio y/o los mecanismos de deformación [Clutton y Rice, (1991)].

El segundo punto de vista a la hora de abordar el comportamiento mecánico de las espumas poliméricas sometidas a ensayos de impacto, es el que hace referencia a la teoría microscópica de su deformación y a la posible relación estructura vs. propiedades, [Mills, (2000)], [Clutton y Rice (1991)], [Gibson y Ashby, (1982)]. En este último aspecto, para el caso de cargas lentas, tanto



para las espumas de celda cerrada como para aquellas de celda abierta, es obligado citar el libro de Gibson y Ashby [Gibson y Ashby, (1997)].

Parece razonable pensar que, en relación con el material, las dos contribuciones esenciales a la respuesta mecánica de las espumas poliméricas sean, por una parte las características del polímero base (cristalinidad, comportamiento, orientación molecular, espesor lamelar, organización supramolecular, etc) y por otra la de la estructura celular (geometría, conectividad, fracción de masa en las caras, en las aristas,...) [Gibson y Ashby, (1997)]. En este contexto, y desde el punto de vista de la relación estructura-propiedades, la primera aproximación al tema del comportamiento, en compresión, a bajas velocidades de deformación, de espumas flexibles de celda abierta es debida a Rusch [Rusch, (1969)]. Este trabajo de Rusch tiene un precedente en dos artículos anteriores de Gent y Thomas [Gent y Thomas, (1959)], [Gent y Thomas (1963)], que analizan de forma teórica el comportamiento en compresión de cauchos celulares suponiendo un modelo sencillo de estructura que revisaremos posteriormente. Rusch en su trabajo, supone que la relación esfuerzo-deformación para la citada sollicitación admite una factorización en términos de una función adimensional de la deformación $\psi(\varepsilon)$ y el módulo de Young aparente de la espuma E_f . De manera que:

$$\sigma = \psi(\varepsilon)\varepsilon E_f \quad (2.4.1)$$

De esta forma y según el autor citado, $\psi(\varepsilon)$ sólo dependería de la estructura de la espuma y sería independiente de E_f y en consecuencia de la temperatura y de la velocidad de sollicitación. Propone además como relación entre el módulo relativo y la densidad relativa de la espuma, para celdas aproximadamente esféricas, la relación:

$$\frac{E_f}{E_s} = \frac{\Phi_s (2 + 7\Phi_s + 3\Phi_s^2)}{12} \quad (2.4.2)$$

donde, reiteramos, E_f es el módulo de la espuma, E_s es el módulo del material base de la espuma, y Φ_s es la fracción en volumen para la misma de material sólido; esto es:

$$\Phi_s = \frac{\rho_f}{\rho_s} \quad (2.4.3)$$



En una publicación posterior, el mismo autor extiende su estudio al caso de espumas en las que la matriz se comporta de forma frágil y a espumas flexibles, de celda cerrada o semiabierta, [Rusch (A), (1970)], analizando la dependencia de la función $\psi(\varepsilon)$ del comportamiento de la matriz y proponiendo, para el caso de las espumas de celda semiabierta o cerrada, la siguiente relación esfuerzo-deformación:

$$\sigma = \psi(\varepsilon)\varepsilon E_f + \frac{P_0 \varepsilon f}{1 - \varepsilon - \Phi_s} \quad (2.4.4)$$

expresión en la cual f es la fracción de celdas cerradas, P_0 es la presión atmosférica y Φ_s la fracción en volumen de polímero contenido en la espuma.

En una tercera publicación el mismo autor, propone para $\psi(\varepsilon)$ una dependencia con la deformación que puede ser descrita como una suma de potencias en ε del tipo:

$$\psi(\varepsilon) = m\varepsilon^{-n} + r\varepsilon^s \quad (2.4.5)$$

siendo n y s parámetros ajustables experimentalmente. También extiende su estudio, centrado en los dos artículos anteriores, sobre la repuesta compresiva en ensayos realizados a baja velocidad de deformación, a la absorción de energía de impacto en compresión [Rusch (B), (1970)].

Para estudiar de forma cuantitativa la capacidad de absorción de energía de las espumas poliméricas sometidas a esta sollicitación utiliza tres parámetros adimensionales: a) K , eficiencia de absorción de energía, b) I , energía disponible en el impacto por unidad de volumen dividida por el módulo aparente de la espuma, y c) (I/K) , fuerza de deceleración máxima por unidad de área dividida por el módulo aparente de la espuma.

Estos tres artículos son el origen de una serie de publicaciones posteriores [Ramon y Miltz (1990)], [Gruenbaum y Miltz (1983)], [Schwaber y Meinecke, (1971)], [Ramon y Miltz (1990)], [Miltz et al. (1989)], [Iannace et al. (2001)], en las que se extienden los trabajos de Rusch a espumas con diferentes polímeros base, con la idea de predecir las propiedades de las mismas a partir de medidas compresivas a baja velocidad de deformación, comparando en algunos casos las predicciones y los valores medidos en impacto compresivo. En nuestra opinión es especialmente interesante, desde el punto de vista fenomenológico, el artículo de Gruenbaum, [Gruenbaum y



Miltz (1983)], donde el autor estudia la evolución de la eficiencia de absorción de energía en impacto compresivo y el pico de deceleración, entre otras variables, con el esfuerzo estático durante el impacto, el espesor de la muestra y la densidad de energía incidente en el caso de varias espumas con base poliuretano y urea-formaldeído, aunque sin dar demasiados detalles sobre el dispositivo experimental utilizado.

Citar también una interesante contribución a la construcción predictiva de las curvas de amortiguamiento, en impacto compresivo, para el caso de las espumas de polietileno de baja densidad, de celda cerrada, debida a Loveridge et al. [Loveridge y Mills, (1993)]. Estas curvas tienen una importancia crucial en el diseño de embalajes y de protecciones personales frente a impacto. Este trabajo explora la posibilidad de construir los diagramas o curvas de amortiguamiento a partir de una sola medida de impacto, con éxito aparente, encontrando errores menores del 10% entre la curva maestra y las medidas experimentales proporcionadas por la empresa productora de las espumas [Zotefoams, “Cushion Packaging Guide”] para el caso correspondiente al primer impacto. La diferencia entre la curva maestra y los valores experimentales aumenta por encima del 10% con el número de impactos sucesivos, debido, según el autor al complejo comportamiento en recuperación del polietileno de baja densidad.

Existen pocas publicaciones que aborden el efecto de la concentración de esfuerzos, en ensayos de impacto, para las espumas poliméricas. El punto de vista del impacto en indentación, en el que la superficie de contacto impactador-probeta es pequeña en comparación con la superficie de la misma aparece en Velasco, [Velasco et al., (1999)], [Velasco et al., (2000)], desde el punto de vista de la teoría de contacto de Hertz, inicialmente desarrollada para esferas de la misma o similar rigidez en contacto cuasiestático. En esta investigación se introduce implícitamente la simplificación de considerar en los cálculos de las deformaciones locales que cada cuerpo puede considerarse como un semiplano elástico, cargado en una pequeña zona de su superficie. Así se separa la zona del cuerpo en el que hay una gran concentración de tensiones de las zonas del sólido con una distribución de tensión que surge



básicamente de las condiciones geométricas y de contorno. Para que estas simplificaciones sean válidas, debería cumplirse que el área de contacto sea pequeña en comparación con las dimensiones de cada cuerpo y con el cambio de radio de curvatura de la superficie cargada [Timoshenko-Goodier (1975), [Johnson (1985)], [Love, (1944)]. Velasco obtiene un buen acuerdo entre la teoría y los ensayos para una variedad de espumas de celda cerrada con base polietileno (LDPE y HDPE) o copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) obtenidas mediante diferentes procesos de producción.

Un punto de vista totalmente diferente de abordar el mismo tema de la concentración de esfuerzos es el descrito por Mills [Mills y Gilchrist (2000)], que estudian la respuesta en indentación compresiva y en cizalla, de espumas de celda abierta con base poliuretano, modelizando su comportamiento a través de la simulación por elementos finitos. El autor encuentra discrepancias de aproximadamente un 20% entre las fuerzas predichas y las medidas experimentalmente, así como una dependencia de las mismas de la geometría de la probeta y de la fricción entre la misma y la base del dispositivo de ensayo.

Para el caso de comportamiento frágil del polímero base, un acercamiento a la concentración de esfuerzos para espumas de alta densidad, con base poliestireno, desde el punto de vista fenomenológico aparece en la publicación debida a Thorne et al. [Thorne y Progelhof (1985)] donde los autores también analizan, escuetamente, los resultados de ensayos de penetración sobre espumas con base polietileno

Un aspecto muy importante en el caso de las espumas con base polietileno, poco estudiado en la literatura existente, relativo a la respuesta mecánica de las mismas frente a impacto, es el efecto del número de impacto, en una serie sucesiva de los mismos. Este efecto, en el caso de espumas de celda cerrada, con base polietileno de alta densidad (HDPE), solo se estudia por Mills [Mills y Hwang, (1989)]. Este autor analiza la deformación remanente tras una serie de impactos y el carácter de la recuperación, proponiendo dos posibles mecanismos que puedan gobernar la misma: la compresión del gas contenido en las celdas y el comportamiento viscoelástico del polímero base. Observa, asimismo, que la velocidad de la recuperación depende de la densidad, de manera que, para espumas menos densas la velocidad de



recuperación es mayor en las mismas condiciones de impacto. El autor señala que este efecto puede quedar enmascarado por el hecho de que el valor de la deformación remanente es también función de la densidad de la espuma. Estudia también la evolución de la deformación remanente para dos temperaturas diferentes en las espumas anteriormente citadas, observando que ésta es menor para la mayor temperatura.

Mills describe en este artículo la evolución del área de la probeta con el número de impacto, obteniendo un aumento de la misma en una serie de ensayos consecutivos.

Por último este mismo autor realiza interesantes observaciones sobre la elección de espumas que entren a formar parte de diversas protecciones contra impacto, como cascos, realizando una comparativa entre el comportamiento del poliestireno y del polietileno frente a series de impactos de distinta severidad.

Loveridge junto con Mills amplían el estudio anterior sobre los mecanismos de recuperación de espumas de celda cerrada con base polietileno de alta densidad [Loveridge y Mills (1991)], prestando especial atención, en una serie de impactos, al esfuerzo de colapso y su dependencia de la temperatura y de la densidad.

Para finalizar con el punto de vista experimental, es importante señalar el efecto, a menudo despreciado, de la geometría de la probeta sobre la respuesta mecánica en impacto compresivo. Sims señala este efecto en el caso de espumas flexibles de poliuretano [Sims y Bennett (1998)], comparando con los estándares al uso para la construcción de los diagramas de amortiguamiento [BS 4443, (1989)], [ASTM 1596, (1991)], estudiando además el efecto sobre las curvas de amortiguamiento de la variación del esfuerzo estático durante el proceso de dos formas diferentes, variando la masa del conjunto impactador o variando la superficie de la muestra. El citado autor apunta discrepancias entre las dos formas de medida, para el tipo de espumas que estudia, experimentando una mayor diferencia para esfuerzos estáticos elevados durante el impacto.



Desde el segundo punto de vista, vinculado a los aspectos teóricos, el trabajo pionero sobre el comportamiento en compresión de cauchos celulares es debido a Gent y Thomas [Gent y Thomas, (1959)], [Gent y Thomas (1963)], que suponen que la microestructura de estos materiales está compuesta de “struts” de forma cilíndrica conectados a través de esferas (“strut model”). Estos autores proponen, para la citada sollicitación, un modelo esfuerzo-deformación en el que la relación entre el esfuerzo compresivo aplicado y la deformación obtenida es del tipo:

$$\sigma = \frac{E_0 \beta^4}{(1 + \beta)^2} f(\varepsilon) \quad (2.4.6)$$

donde β es la relación promedio entre el diámetro y la longitud de los “struts”, E_0 es el módulo de Young del sólido base de la espuma, y $\Phi_s = \rho_f / \rho_s$ es la relación entre la densidad de la espuma y la del material sólido base de ésta. En este modelo se obtiene que:

$$\Phi_s = \frac{3\beta^2 + \beta^3}{(1 + \beta)^3} \quad (2.4.7)$$

Los citados autores suponen que la función $f(\varepsilon)$ a determinar experimentalmente, es una función no lineal de ε , teóricamente independiente de la densidad de la espuma. En cierta medida, los trabajos posteriores de Rusch [Rusch, (1969), [Rusch (A), (1970)], [Rusch (B), (1970), revisados en la primera parte del documento, son ampliaciones y continuaciones de estos últimos.

Diferentes autores han evaluado de forma teórica la dependencia de la respuesta mecánica con el tamaño de celda, en espumas de celda cerrada. Mills lo hace, en compresión, a través del esfuerzo de colapso de la celda, estudiado en términos del esfuerzo necesario para que se inicie el pandeo elástico de los struts, considerados éstos sin libertad para girar y empotrados doblemente [Mills, (1994)]. Gibson estudia esta dependencia en tensión y compresión proponiendo modelos reticulares sencillos, que representen el comportamiento tanto de espumas de celda abierta como de celda cerrada y en los casos de espumas flexibles y rígidas, escogiendo como parámetros en su



estudio la longitud de la arista y el diámetro de la misma [Gibson y Ashby, (1982)].

El efecto de la fracción de polímero en aristas y caras lo estudia Mills [Mills, (2000)] a través de la medida del esfuerzo de colapso de la celda, desde el punto de vista del modelo de Kelvin para el caso de espumas de celda tanto abierta como cerrada, en tensión y compresión, prestando una especial atención a los diferentes modos de deformación. Este mismo parámetro se estudia de forma dispersa por Gibson et al., para “Honeycombs”, y espumas tanto de celda abierta como cerrada [Gibson y Ashby, (1997)].

El efecto de la densidad de la espuma, parámetro éste muy interesante en los casos de diseño, se evalúa en diversas publicaciones de las que destacaremos el clásico artículo de Gibson [Gibson y Ashby, (1982)] en el que se proponen distintas relaciones, en primera aproximación, para el módulo de Young en espumas, calculado a través de ensayos de flexión a tres puntos:

$$\frac{E_f}{E_s} = C_1 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2 \quad (\text{celda abierta}) \quad (2.4.8)$$

$$\frac{E_f}{E_s} = C_1' \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^3 \quad (\text{celda cerrada}) \quad (2.4.9)$$

Estos mismos autores en su libro sobre los sólidos celulares [Gibson y Ashby, (1997)] corrigen el caso de las espumas de celda cerrada para incluir los efectos de los esfuerzos en las caras y de la presión del gas contenido en el interior de las celdas. En este texto describen la siguiente expresión para el módulo relativo:

$$\frac{E_f}{E_s} \approx f_s^2 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2 + (1 - f_s) \frac{\rho_f}{\rho_s} + \frac{P_0 (1 - 2\nu_f)}{E_s (1 - \rho_f / \rho_s)} \quad (2.4.10)$$

en la cual $(1 - f_s)$ es la fracción de polímero sólido contenido en las caras, ν_f es el coeficiente de Poisson de la espuma (sobre el que los autores afirman que para este tipo de espumas no depende de la densidad, sino solamente de la geometría de la celda) y P_0 la presión efectiva inicial del gas en el interior de las celdas.

La contribución del gas encerrado en las celdas, para espumas de celda cerrada, en ensayos de compresión y a bajas velocidades de deformación es



estudiado por Mills [Mills, (1994)]. Esta contribución es descrita posteriormente por el mismo autor [Mills, (2000)], para el caso de la respuesta de espumas de celda cerrada en impacto compresivo, así como por Burgess [Burgess, (1998)] haciendo énfasis, este último autor, en la posibilidad de predecir las curvas de amortiguamiento estudiando el comportamiento del gas durante el impacto.

Los dos últimos autores citados [Mills, (2000)], [Burgess, (1998)] señalan que en los ensayos de impacto la conductividad térmica del polímero base puede jugar un papel en el comportamiento mecánico del mismo.

Para finalizar, desde el punto de vista de las aplicaciones, la utilización de las espumas poliméricas de celda cerrada o abierta, que forman parte de protecciones frente a impacto se analiza, para aplicaciones en material deportivo, en varias publicaciones por Mills et al. [Mills et al., (2003)], [Lyn y Mills,(2001)], [Ankrah y Mills, (2003)], [Mills y Lyn (2001)]. En el caso de las espumas poliméricas que forman parte de la estructura de cascos, como forro protector interno, el mismo autor estudia las características de la respuesta de éstas, bien sean para su uso por parte de jinetes [Mills y Gilchrist, (0000)], ciclistas, [Mills, (1990)] o motociclistas [Mills y Gilchrist, (1991)], [Mills, (1996)], [Gilchrist y Mills, (1994)].

Como ya se señaló, se ha dividido esta revisión en dos partes, una fenomenológica, y otra parte teórica, correspondiente a la micromecánica de los materiales bajo estudio. No es fácil trazar la línea entre lo teórico y lo experimental, que evidentemente es bien difusa, pero el que suscribe, de forma subjetiva, la ha trazado sin ánimo de ser categórica. Si la división expuesta no es correcta objetivamente, lo será al menos subjetivamente, es decir, expondrá la relación exacta entre quien juzga y el objeto juzgado.

Resumiendo, en la literatura disponible sobre el tema del impacto sobre espumas poliméricas son señalados, directa o indirectamente los siguientes factores, internos o externos, que pueden afectar a la respuesta mecánica de este tipo de materiales:



Factores internos: (no son todos independientes)

Polímero base: grado de cristalinidad, de entrecruzamiento, comportamiento (elástico, viscoelástico, viscoplástico, plástico o frágil)

Densidad.

Tipo de celda: abierta, semiabierta o cerrada.

Tamaño de celda

Geometría y orientación de la celda ().*

Fracción de masa en las caras y en las aristas.

Conectividad de las caras y aristas ().*

Tipo de gas encerrado en las celdas (espumas de celda cerrada) ().*

Conductividad térmica del polímero base ().*

Proceso de producción de las espumas ()*

Factores externos:

Esfuerzo estático durante el impacto ().*

Densidad de energía incidente ().*

Geometría del impacto ().*

Velocidad de sollicitación.

Número de impacto ().*

Factores medio-ambientales: temperatura y humedad ().*

(*) factores escasamente o no estudiados.

Ante tal profusión de asteriscos es necesario señalar que muchos autores debido a la complejidad de este tipo de ensayos no estudian la respuesta en impacto de estos materiales, sino la curva esfuerzo-deformación obtenida en compresión a baja velocidad de deformación, suponiendo que en impacto la respuesta es similar [Mills (1994)].

Hay un factor, en el caso de las espumas de celda cerrada sometidas a prolongados esfuerzos compresivos, que por su especial interés en nuestra investigación se analizará en un apartado distinto y es el efecto posible, sobre



la respuesta mecánica en impacto de la espuma, de la difusión del gas contenido en las celdas hacia el exterior.

2.5 Técnicas de Fluencia.

Se llama fluencia o cedencia a la característica deformación lenta, que sufren ciertos materiales, bajo la aplicación de cargas constantes [Findley et al. (1989)], [Barroso e Ibáñez, (2002)], [UNE EN ISO 472, (1999)], [ASTM D 2990, (1993)], [ASTM D 2221, (2001)], [Lai, (1995)]. La expresión “deformación lenta” es ambigua, y con ella nos referiremos, excluyendo la respuesta instantánea del material, a la componente de la deformación dependiente del tiempo, para tiempos largos en relación con los característicos de respuesta elástica o plástica del material. La dependencia temporal se manifiesta cuando la magnitud de la deformación es función, no sólo de la magnitud de la fuerza aplicada, sino también del tiempo de actuación de la misma y/o de la velocidad con que se aplica [Barroso e Ibáñez, (2002)].

Este fenómeno, la dependencia del tiempo de la respuesta mecánica de los plásticos, es en general, una de las dos características, fuente inagotable de disgustos para el diseñador, que limitan su utilización como materiales estructurales. La otra es su “memoria”, y en realidad estos dos aspectos están íntimamente relacionados.

El fenómeno de la fluencia se pone especialmente de manifiesto a altas temperaturas, término éste, de nuevo ambiguo, y que dependerá del material bajo estudio. En el caso de los metales equivale a temperaturas superiores a $0.4T_m$ donde T_m es la temperatura de fusión del metal en cuestión [Findley et al. (1989)]. En plásticos las temperaturas de activación del fenómeno son mucho menores, y de hecho, muchos de ellos fluyen a temperatura ambiente para cargas moderadas [Lai, (1995)].



La figura 2.5.1 muestra el comportamiento general en un ensayo de fluencia en tracción, en el que la evolución de la deformación con el tiempo pasa por tres zonas características diferenciadas, la fluencia primaria, secundaria y terciaria.

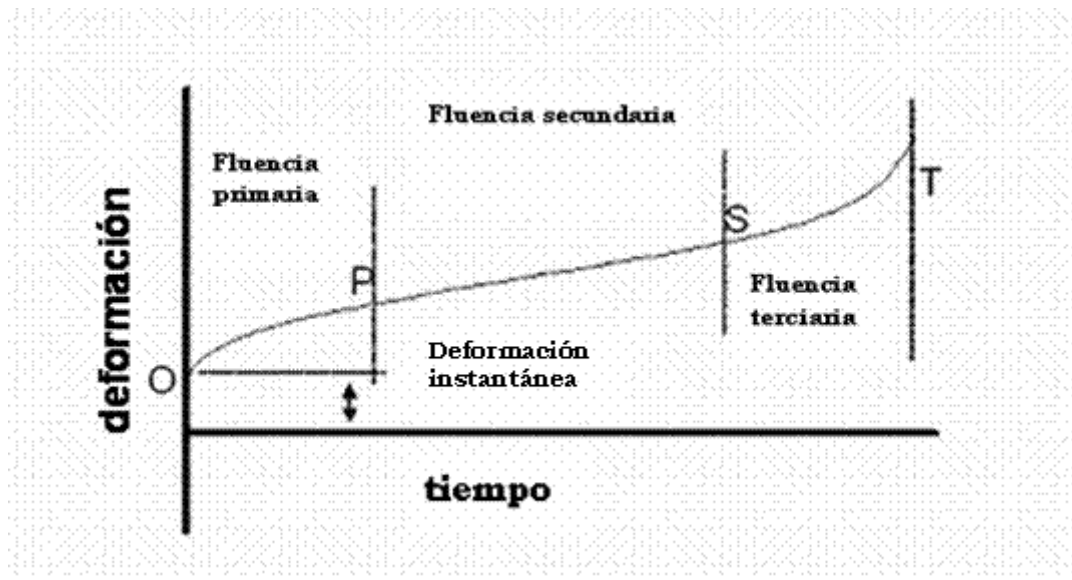


Figura 2.5.1. Curva de fluencia en un ensayo de tracción en la que aparecen señalados los tres estadios de la misma: 1° fluencia primaria (OP): donde la velocidad de deformación disminuye con el tiempo, 2° fluencia secundaria (PS): la velocidad de deformación se mantiene constante y presenta su valor mínimo, 3° la zona de fluencia terciaria (ST) en la que de nuevo la velocidad de deformación aumenta, pudiendo acabar, en fractura. Esta tercera zona está asociada a la aparición del cuello de estricción en este tipo de ensayos

Es evidente que los ensayos tendentes a determinar las características mecánicas de materiales se han diseñado y optimizado para el caso de los metales, siendo los materiales poliméricos unos recién llegados, a los que se aplican, en algunos casos, teorías y métodos de ensayo difícilmente justificables. Así que necesariamente, en nuestra revisión histórica tendremos que partir de la situación correspondiente a los metales, por alejados que nos parezcan éstos de las espumas poliméricas.



Findley [Findley et al. (1989)] realiza una revisión del fenómeno de la fluencia para los metales, bajo esfuerzos, tanto uniaxiales, como combinados. Analiza el caso habitual de que las cargas aplicadas sean constantes, y también la situación no tan habitual, en la cual las cargas varían con el tiempo. Asimismo revisa el tema de la fluencia en relación con los plásticos y las posibles ecuaciones constitutivas, tanto en su representación integral como en la diferencial. Habitualmente, los modelos matemáticos en los que se representa la fluencia de plásticos se factoriza la componente temporal en dos partes, una función únicamente del tiempo y otra, función del esfuerzo aplicado, de forma que:

$$\varepsilon = f(\sigma) \times f(t) \quad (2.5.1)$$

Proponiendo, entre el esfuerzo aplicado (σ) y la velocidad de deformación ($\dot{\varepsilon}$), relaciones del tipo “Norton”, válidas aproximadamente en la zona de fluencia secundaria (figura 2.3.1):

$$\dot{\varepsilon} = B\sigma^n \Rightarrow \log \dot{\varepsilon} = \log B + n \log \sigma \quad (2.5.2)$$

Donde B y n son constantes que dependen del material y de la temperatura. De forma rudimentaria, en primera aproximación:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{t} \Rightarrow \varepsilon = Bt\sigma^n \Rightarrow \log \varepsilon = \log t + \log B + n \log \sigma \quad (2.5.3)$$

Asimismo propone este autor relaciones de tipo “seno hiperbólico” o “Nadai”, originariamente sugeridas por Prandtl para la respuesta del material sometido a débiles esfuerzos de fluencia:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \sinh \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad (2.5.4)$$

Por último señala la relación conocida como de “Nutting” o de “Findley”, utilizada para representar materiales cuyo comportamiento es viscoelástico no lineal:

$$\varepsilon = k\sigma^p t^n \quad (2.5.5)$$

Siendo k, p y n constantes que dependen del material y de la temperatura. Finalmente, propone para la deformación en un ensayo de fluencia en tracción para los plásticos, una expresión del tipo:

$$\varepsilon = \left(\frac{\sigma}{E} \right) + k\sigma^p (1 - Ae^{-ct}) + Bt\sigma^n \quad (2.5.6)$$

Expresión en la que el primer término del lado derecho de la igualdad corresponde a la deformación elástica (el autor no tiene en cuenta la posible



deformación plástica del material), el segundo representa la deformación en la zona de fluencia primaria, y el tercer término, la deformación correspondiente a la zona secundaria de fluencia; E , k , p , c , n , A y B son constantes propias del material para cada temperatura.

El mismo autor revisa de forma exhaustiva los distintos modelos que representan el comportamiento viscoelástico de materiales (Maxwell, Kelvin, Burgess,...) [Findley et al. (1989)].

Pasando ya al caso de los materiales en los que se centra esta memoria, las espumas poliméricas de celda cerrada, dos son las posibles causas propuestas como responsables de la continua pérdida de espesor de éstas cuando están sometidas a esfuerzos compresivos prolongados [Gibson y Ashby, (1997)].

La primera es el comportamiento viscoelástico y/o viscoplástico del polímero base, esto es, la lenta deformación de aristas y membranas que componen la estructura, cargada en compresión. Esta primera causa podrá ser analizada desde el punto de vista de los sólidos continuos, con la notable diferencia de la morfología peculiar de estos materiales, que hace que su respuesta en compresión sea una mezcla compleja del comportamiento en aristas y caras del polímero base.

En este sentido es interesante recordar las categorías en las que se clasifican, de forma teórica, los distintos tipos de materiales atendiendo a su comportamiento en ensayos de recuperación tras fluencia: elásticos, viscoelásticos, viscoplásticos y plásticos (figura 2.5.2). La respuesta combinada de los comportamientos teóricos (figura 2.5.3), es característica de la matriz polimérica de los materiales bajo estudio.

La segunda causa posible es la difusión hacia el exterior del gas contenido en el interior de las celdas [Mills, (1997)]

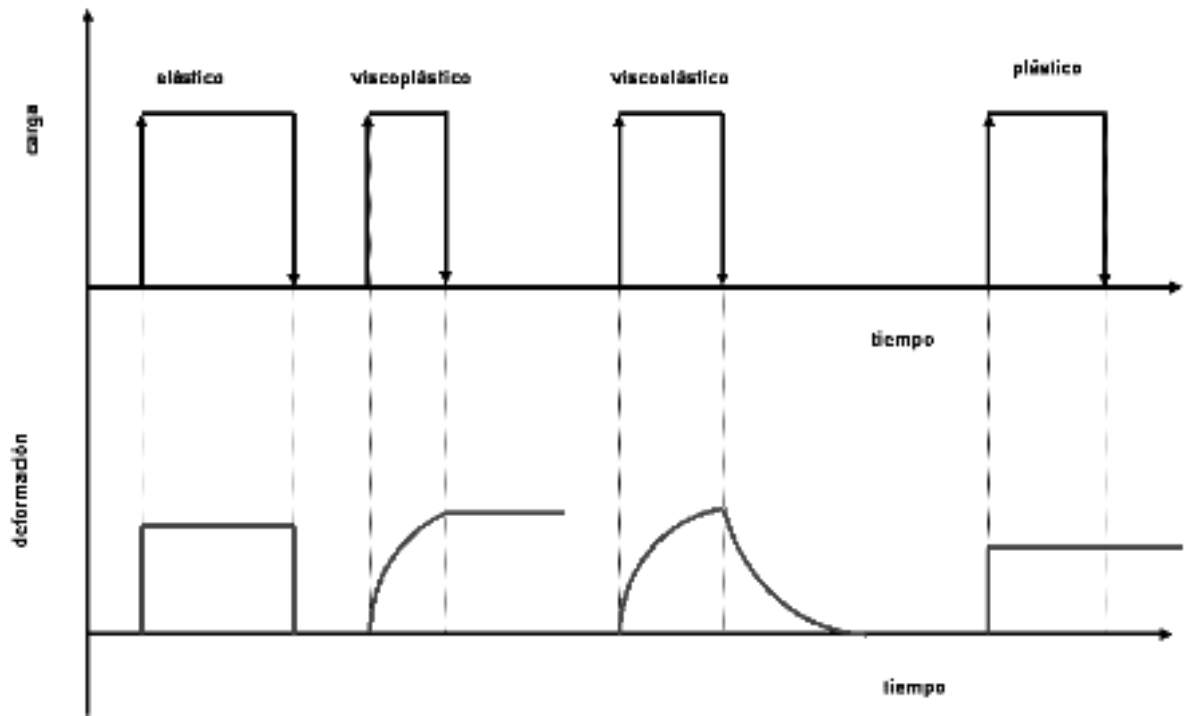


Figura 2.5.2: Comportamientos ideales posibles de un material al que se somete a la aplicación instantánea de una carga (\square) constante en tracción, suprimiéndola (\square), también de forma instantánea.

Andrews [Andrews, (1999)], Cocks [Cocks (2000)] y Gibson [Gibson y Ashby, (1997)], estudian el primer aspecto, el comportamiento del material base en el caso de diferentes sólidos celulares, como son los “Honeycombs” y las espumas de celda abierta tanto con base polimérica como con base aluminio, obteniendo relaciones entre el esfuerzo aplicado, bien sea en tensión o compresión, y la velocidad de deformación. Estas relaciones se obtienen por vía teórica representando la estructura de los citados materiales a través de retículos ideales sencillos que permiten la evaluación del peso relativo de los diversos modos de deformación en la respuesta del material.

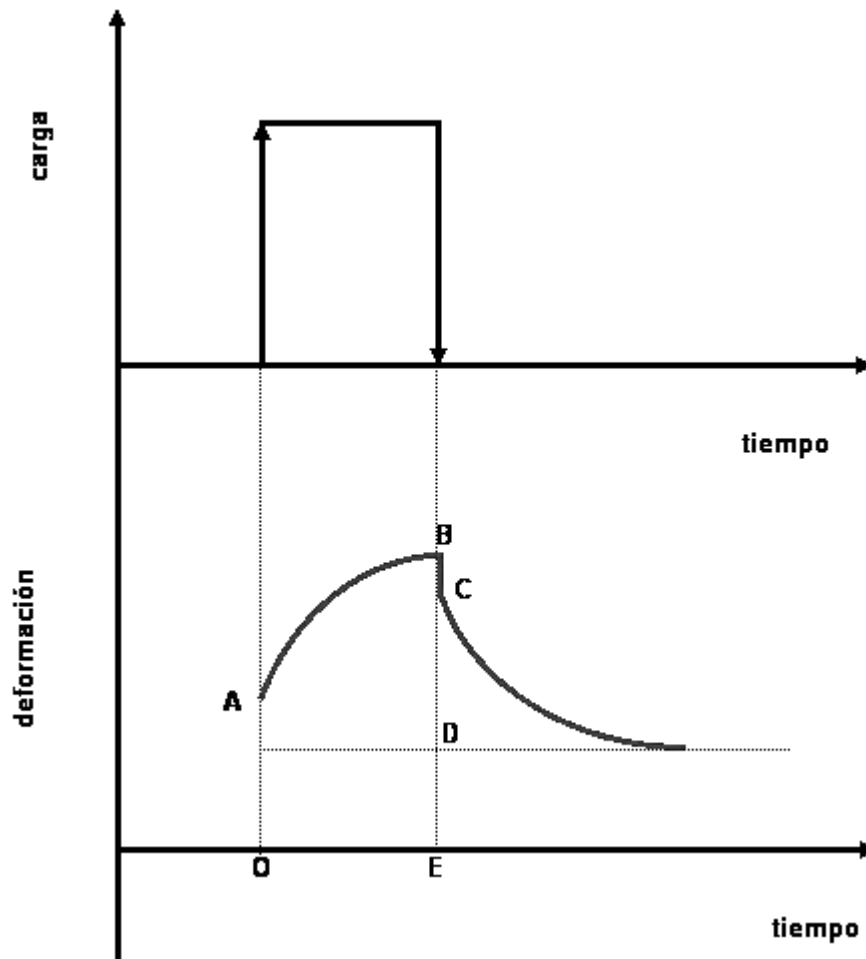


Figura 2.5.3: Respuesta mecánica real de un material, que presenta un comportamiento mecánico complejo, mezcla relativa de los cuatro anteriores (figura 2.5.2) ante una carga en tracción, aplicada (\square) y suprimida (\square) de forma instantánea.

OA: Suma de deformaciones elástica y plástica (no dependientes del tiempo).

AB: Suma de deformaciones dependientes del tiempo, viscoelástica y viscoplástica.

BC: Componente elástica.

CD: Componente viscoelástica.

DE: Suma de las componentes plástica y viscoplástica.

Para las espumas poliméricas de celda abierta, los autores citados señalan, como mecanismos responsables de la fluencia en compresión, al pandeo y flexión de las aristas.

En el caso de las espumas de celda cerrada, sometidas a esfuerzos compresivos prolongados, a los mecanismos anteriores hay que añadir el pandeo de las paredes de la celda [Gibson y Ashby, (1997) y la difusión del gas contenido en las celdas hacia el exterior [Mills, (1997)] [Mills y Rodríguez-Pérez, (2001)]. Mills y Rodríguez-Pérez sugieren, que en algunos casos, ésta



difusión podría afectar a las propiedades mecánicas de la espuma [Mills y Rodríguez-Pérez, (2001)].

Existen diferentes métodos experimentales de estudiar la composición del gas contenido en el interior de las celdas, y la evolución con el tiempo de la misma, en el caso de espumas de celda cerrada no sometidas a esfuerzo mecánico. Algunos de estos métodos son: la cromatografía de gases, [Hoogendorn, 1994], [Bart y Cauzé, (1993)], [Svanström et al., (1997)] como técnica única o combinada con la espectrometría de masas, los cambios en la conductividad térmica [Bart y Cauzé, (1993) [Svanström et al., (1997)], evolución de la densidad de la espuma con el tiempo [Briscoe y Savvas, (1998)], estudios de permeabilidad, velocidad de desgasificación y análisis termogravimétrico en condiciones de presión controlada, etc. [Verdejo, (2003)].

En la literatura sobre el tema de la difusión del gas contenido en el interior de espumas de celda cerrada, aparecen reflejados dos tipos de modelos teóricos [Pilon et al., (2000)]:

- i) Modelos discretos de difusión.
- ii) Modelos continuos de difusión.

En los modelos discretos se considera la espuma como una repetición de celdas idénticas, caracterizadas por su geometría (espesor de pared, tamaño de celda y forma de la celda), asumiéndose, de forma implícita, ciertas hipótesis, como que los gases no reaccionan entre ellos ni con la matriz, que ésta es continua, que la difusión entre celda y celda es Fickeana etc. [Pilon et al., (2000)].

En los modelos continuos de difusión, se considera que la espuma puede ser representada como un medio homogéneo e isótropo, a través del cual, el gas-*i* se difunde con un coeficiente efectivo $(D_{eff})_{f,i}$, que puede ser determinado a partir de la solución inversa de la ecuación de conservación de masa, particularizada para cada componente [Pilon et al. (2000)]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = (D_{eff})_{f,i} \nabla^2 C_i \quad (2.5.7)$$

Donde C_i es la concentración del gas-*i* en la mezcla.



En los modelos continuos de difusión, como en el caso de los discretos, se parte de una serie numerosa de hipótesis sobre el proceso: se considera, que cada gas es independiente de los demás gases, además se supone que el gas es muy débilmente soluble en el polímero base, de manera que la ley de Henry es aplicable; que la matriz es continua, etc. [Verdejo, (2003)].

Una importante limitación para este tipo de modelos, es que son incapaces de expresar los coeficientes de difusión en términos de los parámetros morfológicos de la espuma [Pilon et al. (2000)].

Por otra parte, y ya dentro de los modelos discretos, hay dos maneras de estudiar el paso de los gases a través de la membrana de una celda a otra, que denominaremos: “permeabilidad” y “difusión” [Verdejo, (2003)]. En la representación discreta, el proceso de paso del gas entre celda y celda se puede dividir en tres etapas: la absorción del gas considerado en el material base que forma la membrana de la celda, la difusión de este gas absorbido a través de la membrana, y por último la desorción de este gas en la cara opuesta de la membrana [Bart y Cauzé, (1993), [Verdejo, (2003)]. En esta hipótesis los coeficientes de permeabilidad para el gas-*i* a través de la membrana ($P_{c,i}$) se puede expresar como el producto del coeficiente de difusión ($D_{c,i}$) y la solubilidad de la especie (*i*) en el polímero base ($S_{c,i}$):

$$P_{c,i} = D_{c,i} S_{c,i} \quad (2.5.8)$$

Esta relación es válida sólo si se alcanzan las condiciones de flujo estacionario (difícilmente alcanzables en la práctica), si se puede aplicar la ley de Henry y si el material base de la espuma es fundamentalmente amorfo [Pilon et al. (2000)].

Una ventaja de este tipo de modelos con respecto a los modelos continuos es la posibilidad de relacionar los coeficientes efectivos de difusión para cada especie de gas presente en las celdas con parámetros morfológicos de la misma. Así, por poner un ejemplo y para analizar este problema, Bart y Cauzé, [Bart y Cauzé, (1993), desarrollan, un modelo monodimensional de espuma en el que las celdas son cúbicas, obteniendo para el coeficiente efectivo de difusión del gas en la espuma la siguiente expresión:



$$D_{eff} = \frac{D_{pol} l/d}{\left[\frac{(1 - \rho_f/\rho_s)}{S_{pol}RT} \right] + \rho_f/\rho_s} \quad (2.5.9)$$

donde D_{pol} es el coeficiente de difusión del gas a través del polímero base, l es el lado de la celdilla cúbica, d el espesor de la pared de la celdilla, S_{pol} la solubilidad del gas considerado en el polímero base, ρ_f/ρ_s la densidad relativa de la espuma, $R = 8.31 J/(Kmol)$ la constante de los gases perfectos y T la temperatura absoluta.

Los mismos autores [Bart y Cauzé, (1993)] proponen una extensión de su modelo a otros tipos de estructura que no sean ni monodimensional ni cúbica, de manera que:

$$D_{eff} = \frac{D_{pol} F_{geom}}{\left[\frac{(1 - \rho_f/\rho_s)}{S_{pol}RT} \right] + \rho_f/\rho_s} \quad (2.5.10)$$

En la nueva expresión del coeficiente de difusión efectivo, se introduce un nuevo factor F_{geom} que sustituye a (l/d) y que va a depender de la geometría de la espuma considerada, siendo el mismo para todos los gases involucrados en la difusión. Asimismo se apunta que en el caso de que la espuma sea inhomogénea, el factor introducido tendría carácter tensorial y dependería de la posición en la espuma, del tamaño de celda, de la orientación de la misma, etc.

Aunque estos modelos están lejos de predecir adecuadamente los coeficientes de difusión efectiva en espumas [Pilon et al. (2000)], son una interesante aproximación en un fenómeno, como es la difusión en estos materiales, que presenta muchas dificultades para su estudio experimental.

Todos estos modelos presentados de forma general, estudian, en ausencia de esfuerzo mecánico, la difusión del gas contenido en espumas de celda cerrada, tanto del gas contenido en las celdas hacia el exterior, como del gas del entorno hacia el interior de la espuma; aunque es de destacar que se pasa sobre este “equilibrio dinámico” más bien de puntillas. Este fenómeno es evidente en los casos en los que se monitoriza experimentalmente una de las



propiedades de la espuma, como la conductividad térmica, en las que el peso relativo de la composición de la fase gaseosa es importante [Bart y Cauzé, (1993), [Svanström et al., (1997), [Hoogendorn, 1994],.

El efecto de la pérdida de gas, en espumas de celda cerrada con base LDPE (polietileno de baja densidad) o EVA (copolímero de etileno y acetato de vinilo), sometidas a esfuerzos en compresión uniaxial, fue estudiado por Mills y Gilchrist [Mills y Gilchrist, (1997)] en un trabajo en el cual los autores afirman que el mecanismo que gobierna la fluencia de las espumas bajo estudio, sometidas a bajos esfuerzos estáticos compresivos (menores que el esfuerzo de colapso), es la viscoelasticidad del polímero base en la región considerada, de manera que la “docilidad” (“creep compliance”) definida como la parte de la deformación correspondiente a la fluencia dividida entre el esfuerzo constante aplicado, puede ser descrita por una expresión del tipo:

$$J(t) = J_0 t^n \quad (2.5.11)$$

expresión similar a la que correspondería a la matriz, donde J_0 y n son constantes.

Los mismos autores señalan que, para esfuerzos estáticos de fluencia en compresión, mayores que el esfuerzo de colapso de la espuma considerada, es la compresión del gas contenido en las celdas la que soporta la mayor parte de la carga aplicada, de manera que el escape del gas contenido en las celdas comienza a jugar un papel importante en la pérdida de espesor de la muestra. Los citados autores cuantifican esta pérdida de gas a través de un coeficiente de difusividad, que calculan utilizando un modelo de difusión discreto, monodimensional, para celdas cúbicas, en el que suponen que la solubilidad del gas en el polímero base es despreciable, de manera que [Mills y Gilchrist, (1997)]:

$$D_f = \frac{6(P_f)P_a}{f_f \rho_f} \quad (2.5.12)$$

Expresión en la que P_a representa la presión atmosférica, P_f el coeficiente de permeabilidad de la espuma (producto de la solubilidad y del coeficiente de difusión del gas en el polímero base), f_f la fracción de masa de polímero en las caras, y ρ_f la densidad de la espuma.



Así, la difusividad del gas a través de la espuma parece depender inversamente de la densidad de la espuma. Como por otra parte, el esfuerzo de colapso es proporcional a ρ_f^{cte} , siendo la constante cercana a 1.5 para el caso del espumas de baja densidad [Mills, (2003)], la respuesta mecánica de las espumas de baja densidad dependerá en gran medida de la aportación del gas contenido en la celda a la respuesta global de la misma. Es por ello que se deberá tener en cuenta, para este tipo de espumas, la posible pérdida de gas contenido en las celdas como un mecanismo adicional en las aplicaciones que involucren esfuerzos prolongados.

En cualquier caso, parece razonable pensar que, cuando se comprime uniaxialmente una espuma de celda cerrada, la carga aplicada es soportada en parte por la estructura celular, esto es, por el polímero base, y por otra parte por la compresión del gas encerrado en las celdas, de manera que, en primera aproximación se puede escribir [Gibson y Ashby, (1997)]:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_g \quad (2.5.13)$$

Expresión en la que σ_0 representa la contribución del polímero base y σ_g la de la compresión del gas contenido en las celdas.

Si el esfuerzo aplicado es mayor que el esfuerzo de colapso de la espuma considerada, entonces [Rusch, (1970)], [Mills y Gilchrist (1997)], [Mills, (2003)], [Clutton y Rice, (1991)], [Mills y Rodríguez-Pérez, (2001)]:

$$\sigma = \sigma_c + \frac{P_0 \varepsilon}{1 - \varepsilon - \rho_f / \rho_s} \quad (2.5.14)$$

Donde σ es el esfuerzo de fluencia aplicado, σ_c el esfuerzo de colapso de la espuma bajo estudio (algunos autores lo llaman esfuerzo de fluencia), P_0 la presión efectiva del gas en el interior de las celdas, ε la deformación unitaria y (ρ_f / ρ_s) la densidad relativa de la espuma (densidad de la espuma dividida entre la densidad del polímero base).

Debido al importante peso que ha jugado este modelo en nuestra investigación, en un apartado posterior se revisará de dónde surge esta ecuación, de manera que se tenga claro cuáles son las hipótesis del mismo.

En cuanto a los aspectos experimentales, señalar que en principio lo que se busca es medir la deformación en función del tiempo de una probeta sometida a una carga constante en tracción, compresión, torsión o flexión,



para unas condiciones especificadas de temperatura y humedad. Debido a la simplicidad conceptual de los ensayos de fluencia, es habitual que en las publicaciones no se haga mención alguna al dispositivo experimental utilizado [Ferry, (1980)]. Este mismo autor estudia diferentes dispositivos experimentales, tanto para estudiar líquidos viscoelásticos (se estudian en torsión o cizalla), como para estudiar sólidos (normalmente en tracción o en flexión). Un interesante repaso de los métodos de medida en plásticos aparece en las normas de medida de estas propiedades [ASTM D 2990, (1993)], [ASTM D 2221, (2001)]. Los métodos son sencillos y la dificultad general que presentan es la gran cantidad de tiempo que se invierte en su realización.

Como ya se señaló en la introducción de esta memoria, este tema de la fluencia en espumas poliméricas de celda cerrada no ha sido estudiado hasta la fecha de forma sistemática. Aunque, como se ha visto a lo largo de la revisión, existen contribuciones interesantes, algunos aspectos experimentales no han sido abordados. De éstos últimos, destacaré tres que se abordarán en la memoria:

i) ¿Influye el tamaño de muestra en la difusión en el caso en el que la espuma esté sometida a esfuerzo compresivo?

ii) ¿Cuál es el mecanismo que gobierna la recuperación en este tipo de espumas?

iii) ¿Afecta la difusión del gas a las propiedades mecánicas, en concreto a la capacidad de absorción de energía mecánica en impacto plano?



3.1 Técnicas Generales

3.1.1 Densidad.

La densidad de una espuma es una característica clave para dar cuenta de su comportamiento. Es por ello que su valoración ha jugado un importante papel en nuestra investigación al referenciar las propiedades en estos materiales.

A lo largo del presente trabajo se utilizaron dos métodos para medir este parámetro. En el primero de ellos, se pesaron una serie de probetas con geometría cúbica, calculándose su densidad como el cociente entre su masa y su volumen.

Con el segundo método, la densidad se midió utilizando un sistema de medida basado en el principio de Arquímedes, mediante una balanza Mettler AT261, en el que ésta se calcula realizando dos pesadas, una en aire y otra en el seno de un líquido de densidad conocida a la temperatura de medida $\rho_0(T)$, a través de:

$$\rho_f = \left[\frac{P_{aire}}{P_{aire} - P_{liquido}} \rho_0(T) + 1.2 \right] \frac{Kg}{m^3} \quad (3.1.1.1)$$

Ecuación en la que se toma como valor para la densidad del aire a temperatura ambiente $1.2 \frac{Kg}{m^3}$.

3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para la caracterización de la estructura celular, el tipo de celda, tamaño promedio, homogeneidad, anisotropía y la distribución de masa en las mismas.

Las micrografías realizadas durante la investigación fueron efectuadas con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-820.

En cuanto al tipo de celda, todas las micrografías de las probetas estudiadas presentaron celda cerrada, característica fundamental de nuestras



muestras. Con respecto al tamaño promedio de celda, dado que existen varios procedimientos de medida, que proporcionan valores diferentes debido a sus distintos criterios, se escogió uno para todas nuestras valoraciones, llamado “método de las intersecciones” que básicamente consiste en la medida del número de celdas por unidad de longitud en una serie de micrografías [Rodríguez-Pérez, (1998)], [Arcos, (2002)], [Sims y Khunniteekol, (1994)]. Esta determinación es muy efectiva y se realiza, para cada imagen, en dos direcciones perpendiculares, con la ayuda de diez líneas paralelas auxiliares en cada dirección. La única desventaja de este método es que no proporciona detalles sobre la anchura o la simetría de la función que representa la distribución estadística de tamaños de celda.

Para el estudio de la homogeneidad se dividió cada bloque de espuma (ver capítulo 4) en ocho planchas, en la dirección del espesor, estudiándose en cada uno la variación del tamaño promedio de las celdas en función del número de plancha.

Para el estudio de la anisotropía se utilizó un coeficiente, representativo de la misma, al menos en cuanto a orientación celular se refiere, definido como el cociente de los tamaños promedios de las celdas en dos direcciones perpendiculares. También se analizó la evolución de este coeficiente con el número de plancha.

La distribución de masa en las celdas se siguió a través de la medida de dos parámetros: el espesor promedio de las paredes celulares y la fracción de masa en las aristas.

El espesor promedio de las paredes celulares se determinó, para cada material, a partir de una serie de micrografías en las que mide la sección que presentan las paredes celulares, fracturadas a baja temperatura, en distintas zonas de las probetas. Se midieron en total 20 paredes celulares por probeta, utilizando el valor promedio como valor representativo del espesor de pared.

La fracción de masa en las aristas se caracterizó midiendo la fracción de área cubierta en micrografías correspondientes a secciones transversales de las aristas (obtenidas fracturando en frío las probetas) y con la ayuda de



expresiones que relacionan la cantidad de masa contenida en las aristas con éste área y con la geometría celular [Rodríguez-Pérez, (1998)], [Arcos, (2002)]. Las medidas se efectuaron sobre 5 aristas por plancha, tomándose el valor promedio de dichas determinaciones. Se estudió asimismo la evolución de éste último parámetro con el número de plancha. En el apartado 5.1.3 se discute con más detalle cómo se realiza la determinación de esta característica.

3.1.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se conoce con la denominación general de “Procesos de estimulación térmica” al grupo de operaciones y técnicas en las que se mide la variación, en función de la temperatura, de una propiedad física de una sustancia y/o sus productos de reacción, cuando una muestra de la misma se somete a un programa controlado de temperaturas [Mackenzie, (1979)], [UNE 11358, (1997)], [UNE 472, (1999)].

La termogravimetría se engloba en estos procesos y es una técnica en la que la variación de la masa de una muestra significativa se mide en función de la temperatura (o del tiempo), cuando se la somete a un programa de temperatura preestablecido. Se trata de una técnica aplicable a líquidos o sólidos [UNE 11358, (1997)].

En el caso de los polímeros, la termogravimetría es una técnica habitual para determinar su temperatura y cinética de descomposición, para medir simultáneamente, las cantidades de materia volátil, aditivos, y/o cargas que contengan, etc [UNE 11358, (1997)].

Las mediciones termogravimétricas se pueden realizar de una manera dinámica evaluando el cambio de masa de la probeta con la temperatura, a una velocidad de calentamiento programada, o de una manera isotérmica, midiendo el cambio de masa respecto al tiempo, a una temperatura constante [UNE 11358, (1997)].



Llamaremos curva de TG a la curva termogravimétrica obtenida cuando se representa la masa de la probeta en el eje de ordenadas, frente a la temperatura T, o el tiempo t.

La variación de masa de un material, y la amplitud de esta variación en función de la temperatura, caracterizan la estabilidad térmica del material. Por tanto, los datos de TG son un buen índice para evaluar la estabilidad en polímeros de la misma familia genérica, o las interacciones polímero-polímero o polímero-aditivo a partir de mediciones realizadas en las mismas condiciones de ensayo. No obstante, recordemos que la estabilidad térmica a largo plazo de un material es una función compleja de las condiciones de servicio y ambientales, de manera que los datos de TG no describirán por sí solos este comportamiento [UNE 11358, (1997)].

Existen diversos modelos de instrumentos comerciales apropiados para mediciones termogravimétricas. En nuestro caso se utilizó un modelo Perkin Elmer TGA7 (figura 3.1.3.1), cuyos componentes básicos son:

Una microbalanza con una sensibilidad teórica de 0.001 mg y una capacidad máxima de 1300 mg, del tipo “compensación a cero”, formada por un pequeño motor de par servocontrolado que compensa automáticamente los cambios de peso de la probeta bajo estudio; la cantidad de corriente necesaria para mantener el sistema en el estado compensado es directamente proporcional a los cambios de peso en la probeta. Un horno adecuado para calentar o enfriar, rápida o lentamente en un intervalo de temperatura entre temperatura ambiente y 950 °C. Un termopar para medir la temperatura en el entorno cercano a la probeta. Un portaprobetas de Platino (estable térmicamente). Hilo de una aleación de Níquel y Cromo, que conecta uno de los brazos de la microbalanza con el portaprobetas. Gas de purga y caudalímetros.

En el caso de ensayos en atmósfera inerte, en nuestras experiencias se utilizó nitrógeno gas, mientras que para los ensayos en atmósfera oxidante se utilizó aire. Debido a la gran relación volumen-masa de las espumas, se utilizaron probetas con masas de unos 2.5 mg, que son una cuarta parte del valor mínimo habitual, en este tipo de valoraciones.

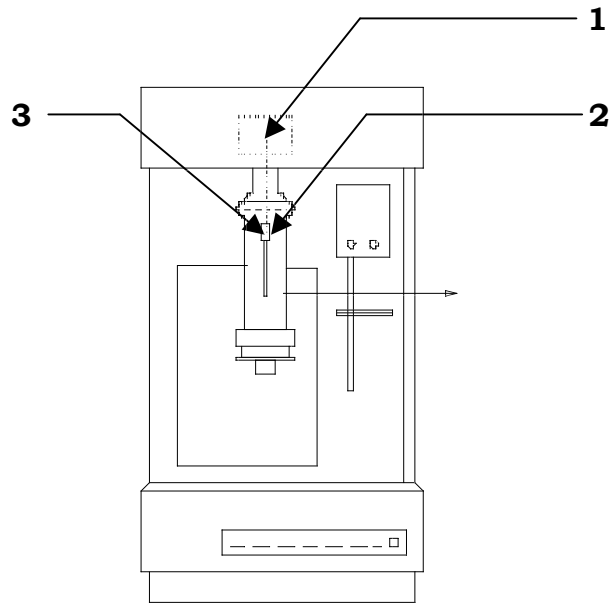


Figura 3.1.3.1: Esquema simplificado del modelo de termogravímetro utilizado:
1 microbalanza, 2 horno, 3 muestra.

En todos los ensayos se utilizó un valor fijo de velocidad de calentamiento de 20°C/minuto, con un programa de temperatura entre 50° C y 900 °C. En las probetas que contenían, como aditivo, negro de carbono se determinó el contenido de éste mediante un cambio de atmósfera inerte a atmósfera oxidante a 650 °C.

Para la calibración de la lectura de temperatura del termopar se utilizaron 4 materiales de referencia, Níquel (transición magnética $T_c=353^\circ\text{C}$: materiales de referencia NIST GM761¹), Alumel (transición magnética: $T_c=163^\circ\text{C}$), Perkalloy (transición magnética: $T_c=596^\circ\text{C}$) y hierro (transición magnética: $T_c=780^\circ\text{C}$). Las medidas de calibración se efectuaron a idéntica velocidad de calentamiento, 20°C/min.

Por último señalar que dada la variedad de aplicaciones de los polímeros y plásticos, sus mecanismos y su cinética de descomposición térmica presentan un gran interés tanto académico como tecnológico. Así, la caracterización de la estabilidad térmica de estos materiales, la evolución de sustancias peligrosas durante incendios, o el diseño de procedimientos

¹ NIST: National Institute of Standards and Technology.



seguros y eficientes de incineración de residuos, son ejemplos de áreas en las que un adecuado conocimiento de los mecanismos de degradación térmica juega un papel importante [Bockhorn et al. A, (1999)], [Bockhorn et al. B, (1999)], [[Bockhorn et al. C, (1999)], [Bockhorn et al. D, (1999)].

3.1.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Proceso de estimulación térmica en el que se mide la diferencia de energía recibida por una sustancia respecto a un material de referencia, en función de la temperatura, cuando ambos están sometidos a un programa de temperatura controlada y bajo una atmósfera especificada [UNE 472, (1999)], [UNE 11357, (1997)].

En el caso de los polímeros la calorimetría diferencial de barrido es una técnica muy interesante que nos permite determinar la temperatura de transición vítrea, la temperatura y entalpía de fusión y cristalización, la capacidad calorífica específica, las temperaturas de polimerización y/o los tiempos y la cinética de polimerización, el tiempo de inducción a la oxidación, y la cinética de cristalización [Mettler (1997)], [UNE 11357, (1997)].

En función del método de medida utilizado se habla de calorimetría diferencial de barrido de compensación de potencia y calorimetría diferencial de barrido de flujo de calor.

En el primer caso (DSC de compensación de potencia), la diferencia entre el flujo de calor suministrado a la probeta de ensayo y el suministrado a la probeta de referencia, necesario para mantener en todo instante iguales las temperaturas de ambas probetas, se mide en función de la temperatura o del tiempo, mientras se varía la temperatura de las probetas de acuerdo con un programa controlado de temperatura y velocidad de calentamiento, [UNE 11357, (1997)].

En el segundo caso (DSC de flujo de calor o flujo térmico), la diferencia en el flujo de calor derivada de la diferencia de temperatura entre una probeta de ensayo y una probeta de referencia se mide en función de la temperatura o del tiempo, mientras se varía la temperatura de las probetas de acuerdo con un programa controlado, de manera que la diferencia de temperatura entre la



probeta de ensayo y la probeta de referencia sea proporcional a la diferencia de los flujos de calor. [UNE 11357, (1997)].

El instrumento con el que se realizaron las medidas sobre los materiales objeto de estudio fue un calorímetro diferencial de barrido METTLER DSC30, funcionando de acuerdo con la segunda de las técnicas arriba citadas (DSC de flujo de calor o flujo térmico).

La probeta de referencia es una probeta de composición conocida, inerte térmicamente en el intervalo de temperatura o tiempo de interés. Como probeta de referencia en nuestro caso se utilizó un crisol vacío de aluminio idéntico al que contiene la probeta de ensayo.

La lectura de temperatura del horno del DSC se calibró a partir de los puntos de fusión de tres metales, Indio, Zinc y Plomo. En la tabla I se incluyen las temperaturas y entalpías de fusión de estos tres elementos. La lectura de energía se verificó utilizando una muestra de referencia de Indio.

Material de referencia	Temperatura de fusión(°C)	Entalpía de fusión Jg ⁻¹	Nº de referencia NIST
<i>Indio</i>	157	28.42	NIST GM758
<i>Plomo</i>	327.5	23.16	----
<i>Zinc</i>	419.6	107.38	NIST SRM2221a

Tabla 3.1.4.1: Temperaturas y entalpías de fusión de los materiales de referencia utilizados en la calibración de la lectura de temperatura [UNE 11357, (1997)].

En todos los ensayos se utilizó un programa de temperatura dividido en tres segmentos:

Primer segmento: Calentamiento entre -40 °C y 200 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. Las probetas se mantuvieron a 200 °C durante 5 minutos, tiempo suficiente para el borrado de la historia térmica [Rodríguez-Pérez, (1998)].

Segundo segmento: Tras el segmento de borrado de la historia térmica, se enfrió entre 200 °C y -40 °C a una velocidad de 10 °C/minuto, produciéndose una recristalización.



Tercer segmento: Después del segmento de cristalización, se realizó un segundo ciclo de calentamiento entre $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$.

Para la estimación del punto de fusión de las probetas bajo estudio se tomaron valores en el mínimo de la curva de entalpía vs. temperatura, en el primer y tercer segmentos (calentamientos). La cristalinidad se calculó comparando la entalpía de fusión de la probeta con la de una probeta del mismo material 100% cristalina. En el caso del polietileno totalmente cristalino este valor es 288 J/g [Wunderlich, (1976)]. En el caso de la presencia de cargas, aditivos, o restos de agente espumante, es necesaria una corrección para el valor de la masa del polímero que se utiliza en la determinación de la cristalinidad. Esta corrección se basará en los valores del contenido de aditivos y residuos, distintos al polímero base que se determinan a través del estudio de las curvas termogravimétricas.

3.1.5 Compresión a Baja Velocidad

En todos los ensayos realizados a lo largo de nuestra investigación se utilizó una máquina universal de tracción de tipo Instron, modelo 5500 R6025, efectuándose los mismos a una velocidad de deformación constante de 0.1 s^{-1} , hasta una deformación máxima, también constante, del 75 %.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (23°C) con una humedad relativa del 50%, acondicionándose previamente las probetas, en las condiciones citadas, durante 48 horas.

Las muestras correspondientes a los materiales bajo estudio se dividieron en ocho planchas, de un espesor aproximado de 10 mm y de cada una de ellas se cortaron tres probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro y con el espesor correspondiente a la plancha, realizándose cinco ciclos de compresión, por probeta. Los ciclos de carga y descarga se realizaron de forma continua, sin tiempo de espera entre la descarga del ciclo- i y la carga del ciclo- $i+1$.



En nuestro estudio hemos elegido una serie de parámetros significativos, unos estándar para los plásticos y otros más específicos del particular tipo de nuestros materiales. Son éstos:

- La pendiente de la parte inicial de la curva esfuerzo-deformación para el ciclo i -ésimo E^i : Para el primer ciclo de compresión, y tomando en la representación la deformación unitaria, este parámetro, E^1 , coincide con el módulo de elasticidad del material.

- El esfuerzo de colapso correspondiente al ciclo i -ésimo (σ_c^i) (figura 3.1.5.1). Tensión correspondiente al punto de corte de dos tangentes a la curva, trazadas, la primera en la parte inicial de la misma (zona elástica) y la segunda en la meseta siguiente (zona de “plateau”).

- La deformación de colapso correspondiente al ciclo i -ésimo (ε_c^i). Deformación correspondiente al punto de colapso definido en el párrafo anterior.

- El esfuerzo de “plateau” (σ_p^i) correspondiente al ciclo i -ésimo. Esfuerzo correspondiente al punto de corte de la tangente a la curva trazada en la meseta o “plateau” (en caso de que pueda ser trazada) con el eje de esfuerzos (figura 3.1.5.1).

- La deformación correspondiente al final de la zona de “plateau” para el ciclo i -ésimo (ε_f^i). Deformación correspondiente al punto de corte entre las dos tangentes trazadas, la primera a la curva en la zona de “plateau” y la segunda correspondiente a la zona en la que comienza el aumento de la pendiente de la curva esfuerzo-deformación (figura 3.1.5.1). Este parámetro es difícil de definir en la práctica, pero es muy interesante porque delimita la zona en la que el material es capaz de absorber energía en compresión, deformándose en condiciones de tensión constante.



- La resistencia a la compresión al 75% de deformación correspondiente al ciclo i -ésimo (σ_{75}^i). Tensión correspondiente a una deformación del 75%.

- La densidad de energía disipada durante la compresión correspondiente al ciclo i -ésimo. Área contenida en el interior de la curva (esfuerzo-deformación unitaria) para el ciclo i -ésimo. Corresponde a una energía disipada durante la compresión por unidad de volumen.

- La deformación remanente correspondiente al ciclo i -ésimo (ϵ_R^i), calculada como la deformación correspondiente al punto de corte de la curva de descarga con el eje de las deformaciones.

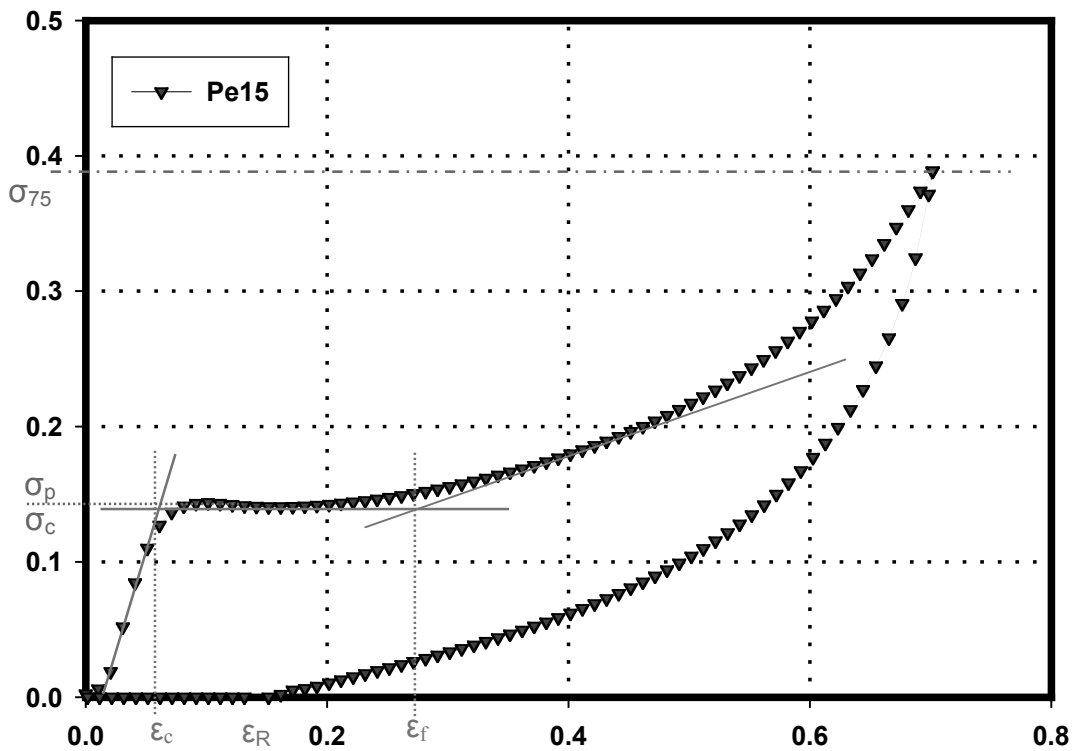


Figura 3.1.5.1: Curva esfuerzo-deformación en compresión correspondiente al primer ciclo de carga, para una espuma de celda cerrada con base polietileno y con una densidad $\rho=60 \text{ kg/m}^3$.



Una de las observaciones más interesantes en todas nuestras experiencias, es analizar cómo evolucionan estos parámetros con el número de repeticiones del ensayo de carga.

Por último recordemos que en la revisión bibliográfica correspondiente al tema de impacto se refirieron los trabajos de Rusch [Rusch, (1969)], [Rusch (A), (1970)], [Rusch (B), (1970)], en los que este autor divide la respuesta de las espumas en un término que da cuenta de la geometría celular $\psi(\varepsilon)$, otro correspondiente al polímero base, a través del módulo aparente de la espuma, E_f y un tercer término que da cuenta, en el caso de las espumas de celda cerrada de la respuesta del gas contenido en el interior de las celdas. Esta correlación se recoge en la ecuación:

$$\sigma = \psi(\varepsilon)\varepsilon E_f + \frac{P_0 \varepsilon f}{1 - \varepsilon - \Phi_s} \quad (3.1.5.1)$$

donde f es la fracción de celdas cerradas, P_0 es la presión atmosférica y Φ_s la fracción en volumen de polímero contenido en la espuma.

El estudio de la función $\psi(\varepsilon)$ calculada para las diferentes planchas en las que se dividió el bloque original podría darnos información sobre la evolución de su estructura.

3.2 Técnicas Específicas

Por otra parte, nuestra investigación precisaba de diversas medidas específicas adecuadas a las espumas poliméricas, valoraciones difíciles de seguir en equipos estándar. Ello nos obligó a emplear un tiempo en diseñar dos instrumentos fundamentales en nuestras experiencias sobre espumas de poliolefinas. También se consideró, en la fase de diseño, la posibilidad de utilizar estos equipos con otros materiales espumados. Estos nuevos instrumentos son la Torre de Impacto y el Banco de Fluencia. Para la realización material de ambos, contamos con el apoyo de la empresa Microtest S.A. de Madrid, con la cual mantuvimos un estrecho intercambio de información durante la mecanización de los mismos.



3.2.1 Torre de Impacto

3.2.1.1 Propósito de Ensayo

Como ya se señaló en el apartado correspondiente a la revisión bibliográfica del tema del impacto en espumas poliméricas, un importante número de autores no miden en realidad la respuesta de estos materiales en impacto, sino que extrapolan los resultados correspondientes a ensayos realizados a baja velocidad de deformación [Mills, (1994)], despreciando los efectos inerciales, hecho cuando menos, discutible para materiales con un marcado comportamiento viscoelástico. Por otra parte, es hartamente conocida la escasez de datos sistemáticos en la literatura sobre el tema [Gibson y Ashby, (1997)], hasta el punto de que no existe un criterio unificado sobre los parámetros característicos del impacto, bien sea puramente compresivo, en indentación, o cizalla.

Como hemos dicho, la línea experimental de nuestro trabajo comenzó con el diseño de un dispositivo específico de ensayo (torre de impacto), cuyas características se adecuasen a las de los materiales que queríamos caracterizar, espumas flexibles con base polimérica, tanto de celda abierta como de celda cerrada, sin olvidar otros materiales celulares de baja densidad, que podrían estudiarse en el futuro.

Evidentemente el propósito expuesto requería adaptar el rango de velocidades de sollicitación y las posibles energías de incidencia a las peculiares características de estos materiales, especialmente su notable flexibilidad.

3.2.1.2 Diseño y Puesta a Punto del Equipo.

Una de las fases que planteó más dudas en el diseño del equipo fue la adecuada elección de las magnitudes a medir, en la esperanza de que su posterior evaluación nos proporcionase información representativa del fenómeno estudiado.



En nuestro caso se seleccionaron la deformación instantánea y la carga transmitida durante el impacto. Como sensor para medir la deformación instantánea se eligió un sensor de desplazamiento comercial, del tipo de triangulación por láser, LDS90/40 (LMI Sensors-95). Sus características se resumen en la tabla 3.2.1.2.1.

Potencia	30 mW
<i>Longitud de Onda</i>	780 nm
<i>Distancia de Medida</i>	90 mm
<i>Rango de Medida</i>	45 mm
<i>Precisión</i>	0.23 mm
<i>Frecuencia de Medida</i>	100 kHz
<i>Temperatura de Servicio</i>	0-50 °C
<i>Humedad Máxima</i>	90%

Tabla 3.2.1.2.1: Características del sensor de posición

El principio de medida es simple y no se basa en el contacto con la muestra, característica ésta muy interesante en el caso que nos ocupa. Un diodo láser emite un pequeño haz de luz que crea un punto iluminado en la superficie del objeto a medir (el crucero del impactador, parte del conjunto impactador en la figura 3.2.1.2.1). Una lente recoge una pequeña proporción de la luz dispersada por la superficie y la enfoca hacia un detector sensible a la luz, de comportamiento lineal en el rango requerido, consistente en una agrupación de celdas, normalmente 256, a partir de las cuales es posible determinar en cada instante el punto de incidencia de la misma. Cualquier cambio en la distancia de la superficie que se va a medir, causa una variación del punto enfocado en el detector.

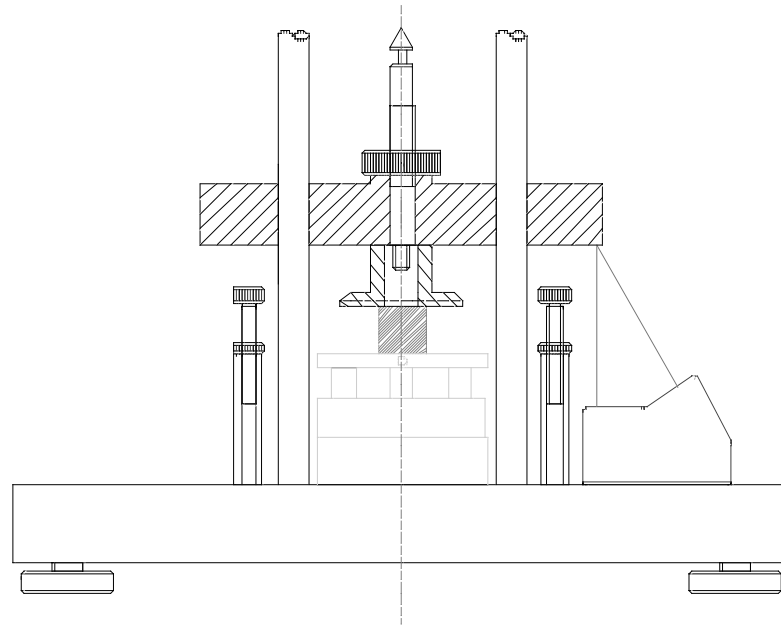


Figura 3.2.1.2.1: Detalle de la parte inferior de la torre de impacto. El sensor de posición (en color azul) envía un pequeño haz de luz (en rojo en el esquema) hasta el crucero del impactador, de manera que recogiendo una pequeña parte de la luz dispersada por éste, mide su posición instantánea durante el impacto con la muestra, que reposa en la parte superior de la célula de carga (en color verde en el esquema).

Con la señal proveniente del primer sensor se obtiene la deformación instantánea, durante el impacto, de forma que se puede ver en detalle cómo se produce ésta en la zona de carga, frente a la misma señal en la zona de descarga, para un determinado impacto.

Con la señal del segundo transductor, fuerza transmitida a través del material en función del tiempo, se obtendrán datos relacionados directamente con la capacidad de absorción de energía del material bajo estudio.

El segundo transductor, sensor de carga transmitida, es una célula de carga en compresión, modelo CP/10000, con 3000 divisiones O.I.M.L., R60 clase C, con un soporte de acero aleado, sellado herméticamente, tratado químicamente contra la corrosión con Níquel, estanqueidad IP 68 (DIN 40050), con las características técnicas que se resumen en la tabla 3.2.1.2.2:



Carga nominal	10000 Kg
Nº Máximo de divisiones	3000
Sensibilidad Nominal	2mV
Deriva Térmica [-10°C, 50°C]	Menor en Módulo que 0.02%/°C
Módulo del Error Máximo Combinado	Menor que 0.02 N.L.
Resistencia de Entrada	766±5 Ω
Resistencia de Salida	700±5 Ω
Rango de Alimentación	5-12V
Temperatura de Servicio	Desde -10°C hasta 50°C
Carga Máxima	120% N.L.
Carga de Rotura	Mayor que 150% N.L.

Tabla 3.2.1.2.2: Características de la célula de carga.

El principio de medida que opera en la célula de carga es muy sencillo. Una galga extensiométrica (figura 3.2.1.2.2), hecha de un material resistivo, habitualmente una laminilla metálica de unas micras de espesor, grabada con forma de rejilla, actuará como elemento sensible primario. La dimensión mayor de la lámina, que coincide con los tramos largos del conductor que forma la rejilla, se alinea con la dirección de la fuerza que se pretende medir, de forma que bajo deformación, la resistencia eléctrica de la lámina cambia. Es importante que la forma de la base asegure que la tensión en la zona del sensor refleje correctamente la fuerza que ha de medirse.

En la figura 3.2.1.2.3 se presenta un esquema del diseño final del equipo.

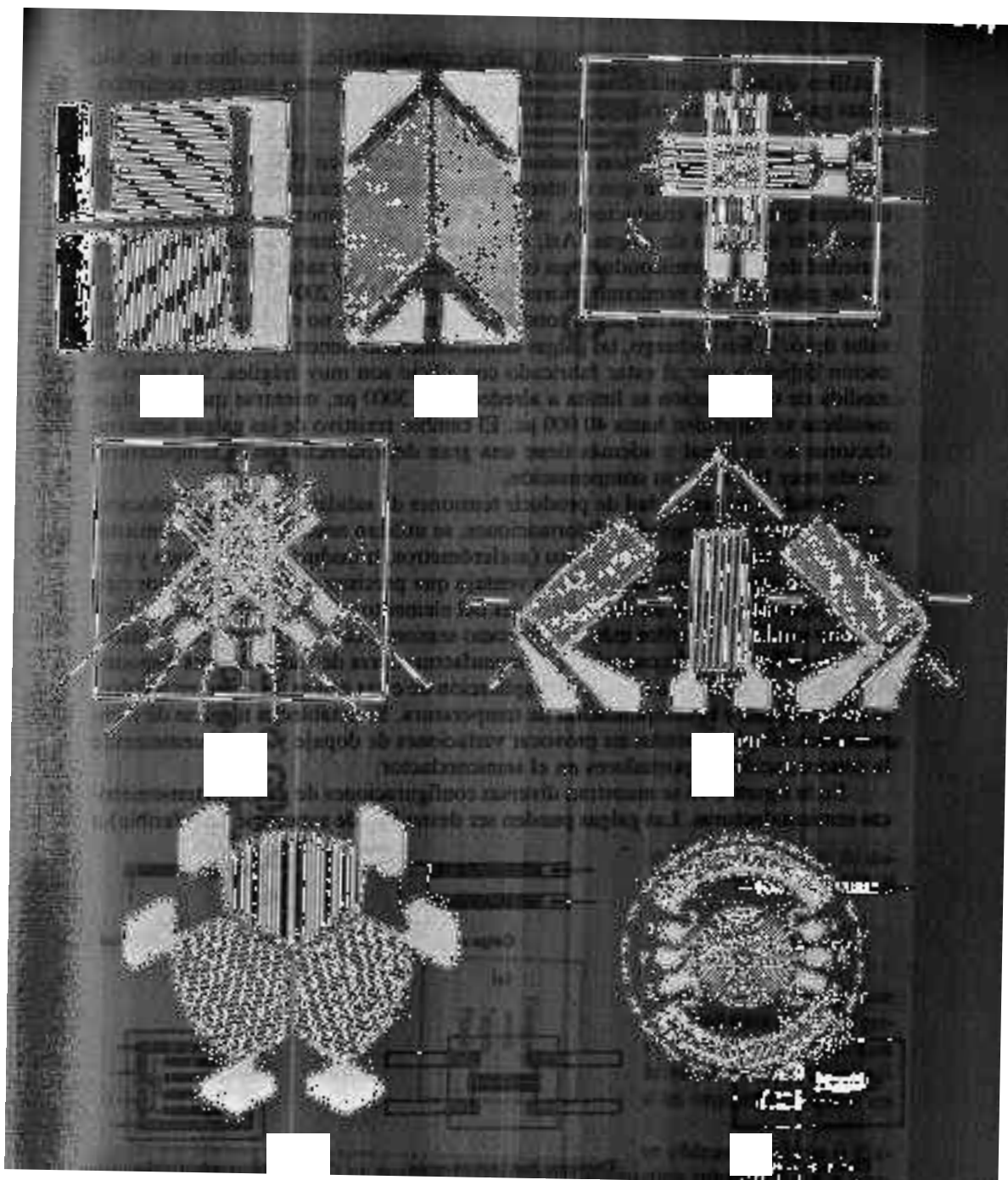


Figura 3.2.1.2.2: Distintas configuraciones que pueden adoptar las galgas resistivas.

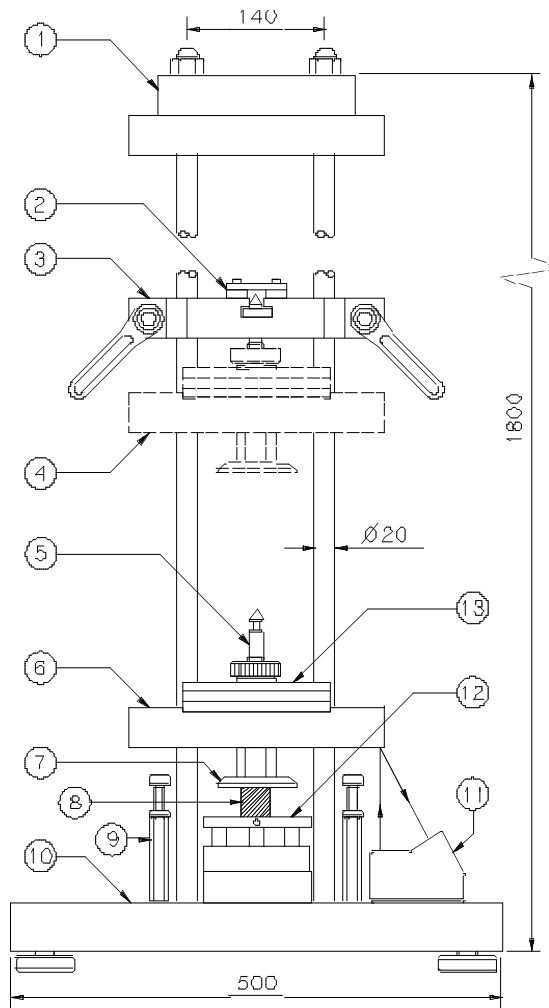


Figura 3.2.1.2.3: Esquema de la Torre de Impacto

- 1Mordaza superior
- 2Sistema de anclaje (trinquete neumático)
- 3Crucero de fijación.
- 4Conjunto impactador en posición de disparo
- 5Tornillo pasador
- 6Conjunto impactador en posición de impacto.
- 7Cabezal plano de impacto.
- 8Probeta.
- 9Sistema de salvaguarda de la célula de carga.
- 10Bancada
- 11Sensor láser de posición.
- 12Base de acero de la célula de carga.
- 13Sobrepesos.



El conjunto impactador (4), cuya posición instantánea, es seguida mediante el sensor láser (11), cae a través de dos guías cilíndricas de acero, atornilladas a la bancada (10) hasta impactar con la probeta, (8) que reposa sobre el soporte de acero de la célula de carga de compresión (12).

El dispositivo de impacto posee la posibilidad, gracias a una serie de accesorios intercambiables, de realizar ensayos de impacto plano, indentación e impacto en flexión (figura 3.2.1.2.4).

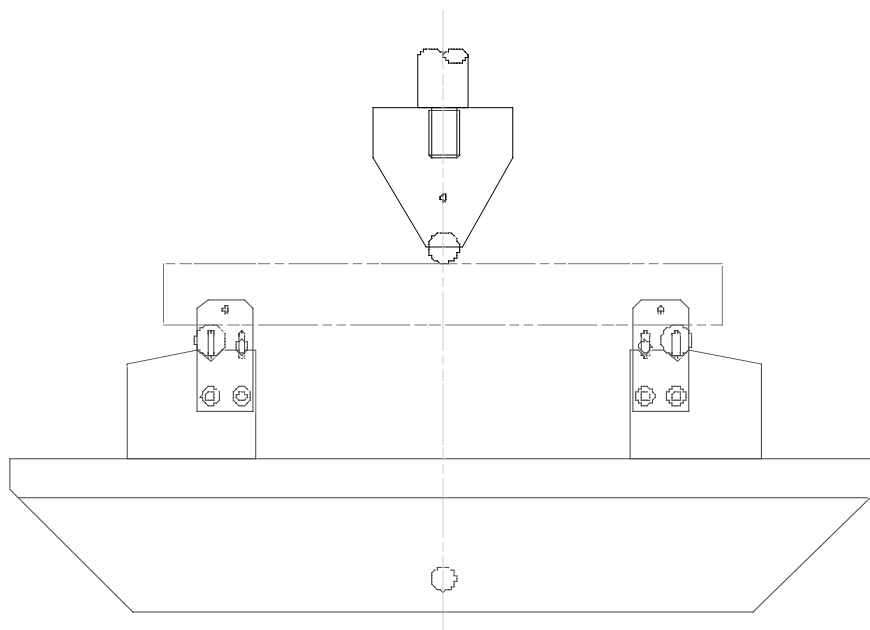


Figura 3.2.1.2.4. Detalle del útil de impacto en flexión a tres puntos. El cabezal de impacto (de color negro en el esquema) choca con la muestra (color rojo) que reposa sobre un soporte adecuado (en color azul en el esquema). En la torre de impacto este soporte ocupa el lugar de la célula de carga. En éste tipo de impacto solamente se recogen datos de la posición instantánea del conjunto impactador.

En las figuras 3.2.1.2.5 y 3.2.1.2.6 se presentan dos fotografías del equipo en su emplazamiento actual. La primera corresponde a la parte inferior de la torre de impacto, destacándose tres elementos de la misma, el conjunto impactador, el sensor de posición y la célula de carga. La segunda fotografía corresponde a una vista general de la torre.

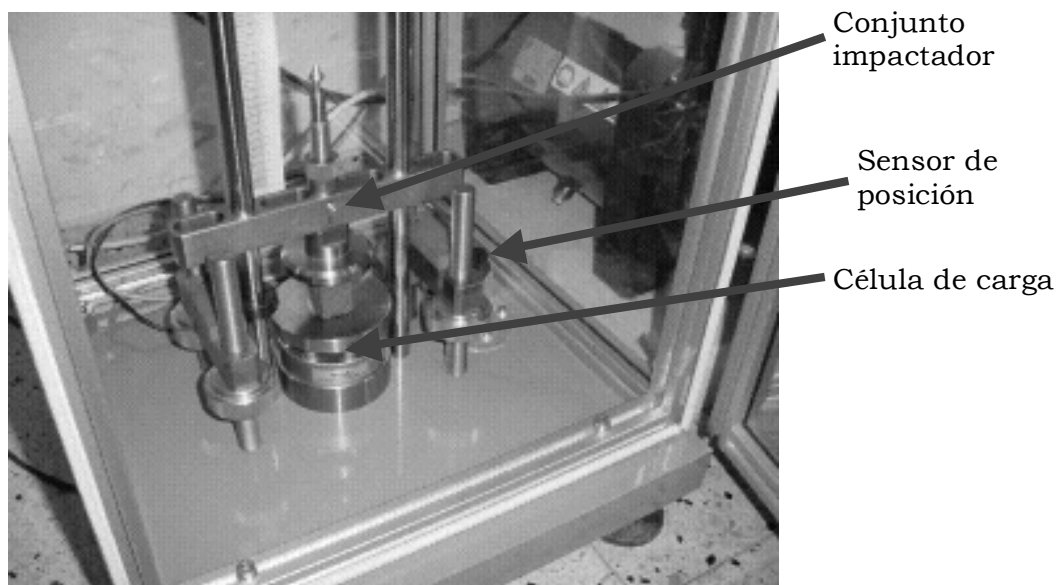


Figura 3.2.1.2.5: Fotografía de la bancada de la torre de impacto



Figura 3.2.1.2.6: Fotografía de la torre de Impacto



Para poder utilizar diferentes pesos en el conjunto impactador, se diseñaron dos cruceros (figura 3.2.1.2.7), uno de acero de un peso de 1159 gramos, y otro de una aleación de aluminio y de un peso de 395.1 gramos, y además se mecanizaron una serie de cuatro piezas, que, unidas al crucero, aumentasen el peso total del conjunto (tabla 3.2.1.2.3).

<i>Cabezal de impacto plano A</i>	706 gramos diámetro 80 mm
<i>Cabezal de impacto plano B</i>	424.2 gramos diámetro 50 mm
<i>Tara A</i>	1516 gramos
<i>Tara B</i>	1402 gramos
<i>Tara C</i>	1394 gramos
<i>Tara D</i>	1632 gramos
<i>Crucero A</i>	1159 gramos
<i>Crucero B</i>	395.1 gramos

Tabla 3.2.1.2.3: Características de diferentes accesorios de la torre de impacto.

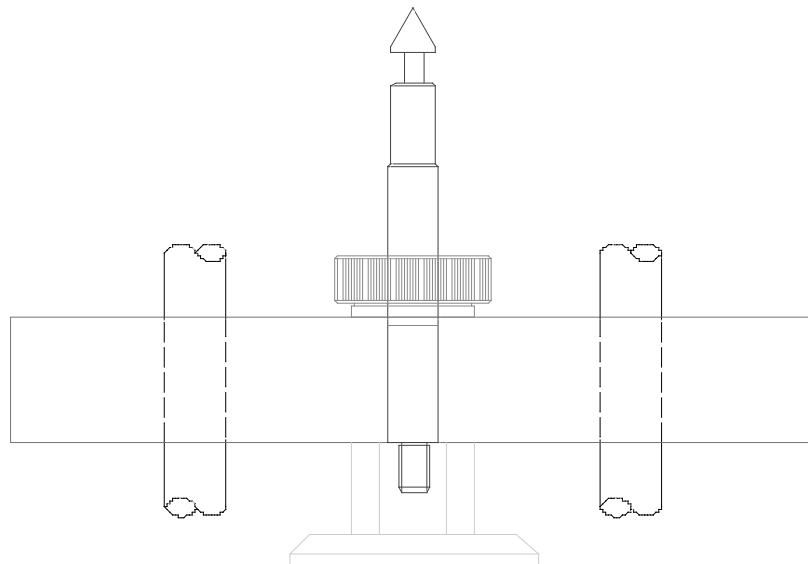


Figura 3.2.1.2.7: Detalle del conjunto impactador. En color rojo se representa el crucero del impactador, en verde el cabezal de impacto y en negro las guías.



El control y la adquisición de datos se realiza a través de una tarjeta de adquisición de datos National Instruments.

En nuestro sistema tenemos la posibilidad de adquirir datos entre 1 y 100 kHz, de forma que el máximo número de medidas que podemos tomar es de 100 000 por segundo. Esta posibilidad de configurar la adquisición en frecuencia y número de medidas nos parece destacable, ya que para cada energía incidente, materiales distintos presentan unos tiempos de impacto característicos. Para un material muy rígido, el tiempo de impacto es muy pequeño y si no configuramos adecuadamente la adquisición de datos, correremos el riesgo de no tener suficiente información sobre el mismo. Para materiales flexibles, como es el caso de las espumas poliméricas bajo estudio, el tiempo de impacto, que depende de la energía incidente, es relativamente largo.

En la tabla 3.2.1.2.4 se recogen las principales características del equipo diseñado.

<i>Altura Máxima de Caída</i>	1.50 m
<i>Máxima Velocidad Teórica</i>	5.42 m/s
<i>Máxima Energía Incidente Teórica</i>	0.117 kJ
<i>Masa Mínima del conjunto Impactador</i>	1.29 kg
<i>Masa Máxima del Conjunto Impactador</i>	7.99 Kg
<i>Esfuerzo Estático Mínimo</i>	2.51 kPa

Tabla 3.2.1.2.4: Características de la Torre de Impacto.

La mayor parte de torres de impacto comerciales incorporan acelerómetros, de manera que miden la deceleración del conjunto impactador directamente y obtienen la posición instantánea del mismo a través de una doble integración con respecto del tiempo. En nuestro caso se mide la posición del cruce del impactador durante el choque, de manera que en impacto plano es inmediato el conocimiento de la deformación.



En cuanto a la terminología, al hablar de *impacto plano*, nos referimos a aquel en el que la probeta responde a una carga súbita en compresión pura. Experimentalmente esto se consigue haciendo que la superficie de la muestra sea menor que la del cabezal impactador, que será plano, y en nuestro caso, de sección circular

Una de las aplicaciones de los ensayos en impacto plano es la construcción de las curvas de amortiguamiento en los materiales bajo estudio. En éstas, se representa la máxima deceleración a la que se ve sometido el conjunto impactador durante el choque, frente al esfuerzo estático (definido como el peso del conjunto impactador dividido entre la superficie de la muestra). Estas curvas, conocidas también como *diagramas de amortiguamiento*, van a ser función además del citado esfuerzo estático, de la velocidad de deformación (dependiente de la altura de caída), del espesor de la muestra, de su composición química, de su densidad y del número de impacto.

La principal aplicación de estas curvas en el caso de las espumas poliméricas es el diseño de embalajes y la protección frente a impacto.

Siguiendo con la terminología, denominaremos *indentación*, a toda modificación de la forma regular normal de la superficie de una muestra dada. En el caso que nos ocupa, el tipo de ensayos que denominamos de *impacto en indentación* son ensayos de resistencia a la indentación forzada externa.

Experimentalmente, lo que distingue la indentación del impacto plano es que el área de contacto, entre la superficie de la probeta y el conjunto impactador, en el primer caso, es pequeña en comparación con su área total.

Razonablemente, una de las características que se buscaron inicialmente era la facilidad de intercambio de los cabezales de impacto, bien fuesen de indentación, de impacto plano o de impacto en flexión. Esto se hizo diseñando y construyendo diversos cabezales que aparecen en la figura 3.2.1.2.8.



Figura 3.2.1.2.8: Distintos cabezales de impacto intercambiables. Los tres de la fila superior corresponden a cabezales de impacto en indentación con cabezal hemisférico y radios respectivos de izquierda a derecha 50mm, 13 mm y 20 mm. En la fila inferior, aparecen, de izquierda a derecha respectivamente, el cabezal de impacto en flexión y los dos de impacto plano, con diámetros respectivos de 50 mm y 80 mm.

3.2.2 Banco de Fluencia.

3.2.2.1 Propósito de Ensayo.

Como sucedió con la torre de impacto, la construcción de un equipo adecuado a las características peculiares de éstos materiales condujo al diseño de un dispositivo en el que se escogió como magnitud a monitorizar, la deformación de nuestras espumas, cuando se ven sometidas a esfuerzos compresivos prolongados.

En este caso existía el inconveniente adicional, que ya se citó en la revisión bibliográfica sobre el tema, de que la mayor parte de autores que han diseñado dispositivos experimentales de ensayo en fluencia dan pocos detalles sobre la construcción de sus equipos o los problemas que surgen en el diseño.

La principal diferencia con respecto a los equipos de fluencia en compresión para materiales de construcción o metales, es evidentemente que el rango de esfuerzos estáticos requeridos para nuestras espumas, debería ser varios órdenes de magnitud menores.



3.2.2.2 Diseño y Puesta a Punto del Equipo.

El banco de fluencia construido, está formado por cinco puestos, dos de los cuales se esquematizan en la figura 3.2.2.1. El elemento principal de medida que compone cada puesto es un transductor de desplazamiento LVDT (Linear Variable Differential Transformer) del tipo de variación de reluctancia, que unido solidariamente al marco nos da una lectura de tensión en voltios que se correlaciona fácilmente con el desplazamiento vertical del mismo, consecuencia de la lenta deformación de la muestra sometida al prolongado esfuerzo compresivo.

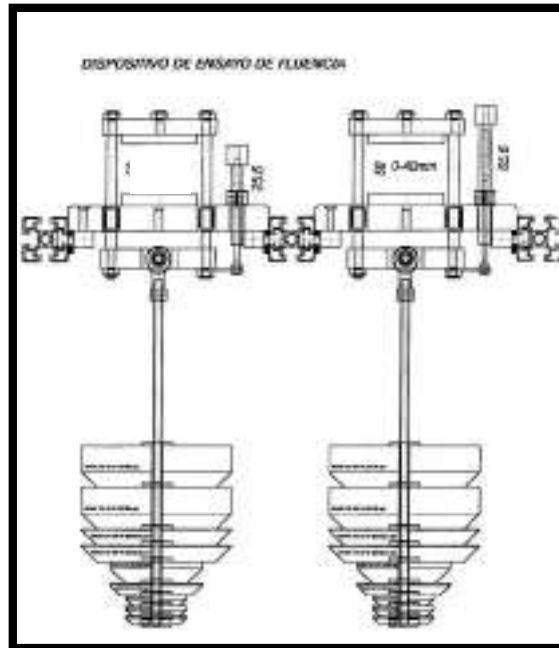


Figura 3.2.2.1: Esquema de dos puestos del banco de fluencia.

Como en el caso de la torre de impacto, la adquisición de datos y el control del ensayo se realizan a través de una tarjeta de adquisición de datos utilizando un software diseñado al efecto.



Figura 3.2.2.2: Fotografía del banco de fluencia

En la figura 3.2.2.2 se muestra una fotografía del banco de fluencia, en el que se aprecian los cinco puestos de medida. Las cinco bancadas en las que reposan los puestos son de acero, mientras que la estructura del equipo está realizada a partir de perfiles estándar de aluminio.

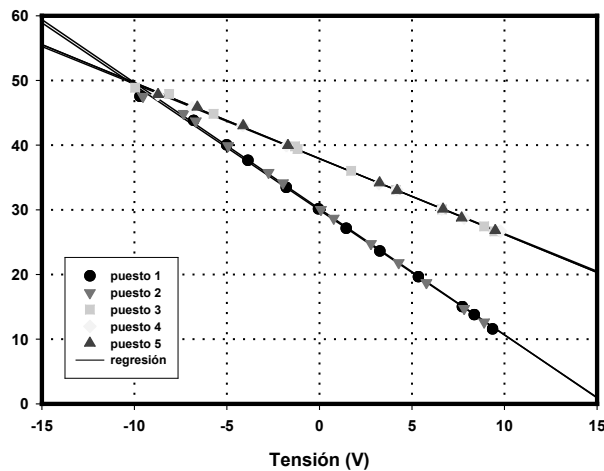


Figura 3.2.2.3: Calibración de los LVDTs correspondientes a cada uno de los puestos. Se aprecia que hay dos tipos distintos de comportamiento, el primer tipo (puestos 1 y 2), con un recorrido efectivo de 45 mm, y el segundo tipo (puestos 3, 4 y 5), con un recorrido de 25 mm.

En la figura 3.2.2.3 se muestra las rectas de calibración para los cinco sensores de desplazamiento. Cada uno de ellos proporciona una lectura de



tensión entre [-10V,10V]. Dos de los LVDTs tienen un recorrido de medida mayor, de 45 mm, y los otros tres, un recorrido de 25 mm.

Las características fundamentales del equipo aparecen resumidas en la tabla 3.2.2.2.1.

<i>Peso Mínimo por Puesto</i>	7 N
<i>Peso Máximo por Puesto</i>	257 N
<i>Esfuerzo Estático de Fluencia Mínimo</i>	1.36 kPa
<i>Número de Puestos de Medida</i>	5

Tabla 3.2.2.2.1: Características básicas de cada uno de los puestos de medida que componen el banco de fluencia

Klempner, D. and Frisch, K.C, "Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology", Carl Hanser Verlag, Munich, 1991.

Puri, R. R.and Collington, K.T., Cellular Polymers, 7, 57, 1988.

3.2. PROCESO DE ESPUMADO POR COMPRESIÓN

Las espumas de poliolefina, comerciales altamente expandidas, se clasifican según su forma y proceso de fabricación en tres grupos de productos: espumas extruidas, perlas de espuma moldeable y espumas de poliolefina reticulada.

Centrándonos en estas últimas, los procesos de poliolefina reticulada se denominan así porque requiere un entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, necesario para la estabilización de la burbuja generada durante la fase de espumación y además para incrementar la resistencia de la espuma frente al colapso térmico. Dentro de este grupo de espumas, desde el punto de vista de su forma, existe dos tipos de productos: láminas (ver apartado 5.2) y bloques.

El producto comercial MICROLEN[®] consiste en bloques de espuma de poliolefina reticulada, fabricados bajo un proceso por lotes que emplea un agente espumante químico. Este método se denomina *proceso de moldeo por compresión*, dado que la forma de la espuma se obtiene de un molde en una prensa caliente. Este procedimiento es una evolución del antiguo procedimiento de fabricación de goma espuma. Las compañías Sanwa Chemical CO. y Furukawa Electric Co. del Japón fueron las artífices del moderno proceso de moldeado por compresión en dos fases y comercializaron los productos a finales de la década de 1960ⁱ.

Existe otro procedimiento industrial de fabricación de bloques de espumas de poliolefina reticulada, que utiliza nitrógeno como agente espumante desarrollado por la empresa BXL Plastics del Reino Unido, actualmente Zotefoams Plc. (ver apartado 3.3).ⁱⁱ

3.2.1. Descripción del proceso

El método de moldeo por compresión es un proceso de fabricación discontinuo (por lotes), que esencialmente consta de tres etapas (figura 3.1):

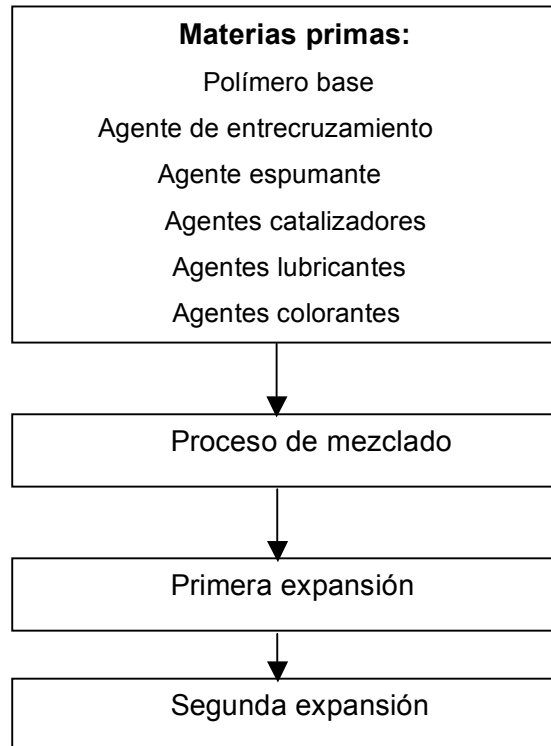


Figura 3. 1. Etapas del proceso de espumado mediante moldeo por compresión

Mezclado

Consiste en hacer una mezcla homogénea y fundida del polímero con todos los componentes de la formulación.

Los principales componentes son: el agente espumante, añadido en una proporción adecuada que generará en la siguiente etapa el gas de expansión, el agente reticulante introducido para producir el entrecruzamiento del polímero, diversos aditivos para mejorar la procesabilidad (ayudantes de proceso) y otros aditivos que confieran propiedades especiales a la espuma, como pueden ser cargas, retardantes de llama, agentes antiestáticos y electro conductivos, pigmentos, etc.

Todos ingredientes de la mezcla se incorporan a un mezclador interno tipo Banbury (marca registrada de Farrel Corp.) y después de un tiempo establecido pasan a otro mezclador de dos cilindros, que lamina la masa fundida, obteniéndose así una preforma sólida que posteriormente pueda ser espumada.

Es necesario un estricto control de la temperatura del proceso producción de la plancha, ya que una prematuro entrecruzamiento traería consecuencias no deseables para el producto.

Primera expansión.

En esta segunda etapa las preformas se introducen en una prensa en la que a una temperatura predeterminada se va a realizar una primera expansión. La prensa es de moldes calientes, por lo que durante esta fase se transmite el calor de forma uniforme a la mezcla, produciéndose una fusión de la misma y la descomposición de los agentes reticulante y espumante.

La acción del agente reticulante hace que el polímero se entrecruce (se reticule), aumentando su viscosidad. La descomposición del agente espumante hace que el material adquiera una presión interna elevada; en estas condiciones de viscosidad y presión se produce la nucleación de las celdillas.

Tras un periodo de tiempo, se abre la prensa produciéndose una rápida expansión del material. La aplicación previa un agente desmoldeante sobre la superficie de los moldes facilita su extracción. El resultado es un bloque reticulado y preexpandido. Se requiere un control muy preciso de las variables del proceso para obtener el curado preciso del material y una relación de expansión máxima de 6.

Segunda etapa de expansión.

La expansión de la espuma se completa a presión atmosférica. Las espumas extraídas de la fase anterior se introducen en las cavidades de un molde caliente cuyas dimensiones son las que ha de adoptar la espuma final. Se obtiene así relaciones de expansión que llegan hasta 40.

Cuando la espuma ha rellenado el molde, se inicia un ciclo libre de enfriamiento hasta que la espuma adquiera la temperatura ambiente.

En la figura 3.2 se observan micrografías de un mismo material en las distintas etapas del proceso. En la primera fase se produce un material compacto (figura 3.2.a) en el que ya aparecen pequeñas cavidades. Tras la primera fase del espumado (figura 3.2.b) ya aparece la estructura celular sin bien las celdas son de pequeño tamaño, tras la última etapa del proceso se obtiene una espuma final con las características celdillas poliédricas (figura 3.2.c).

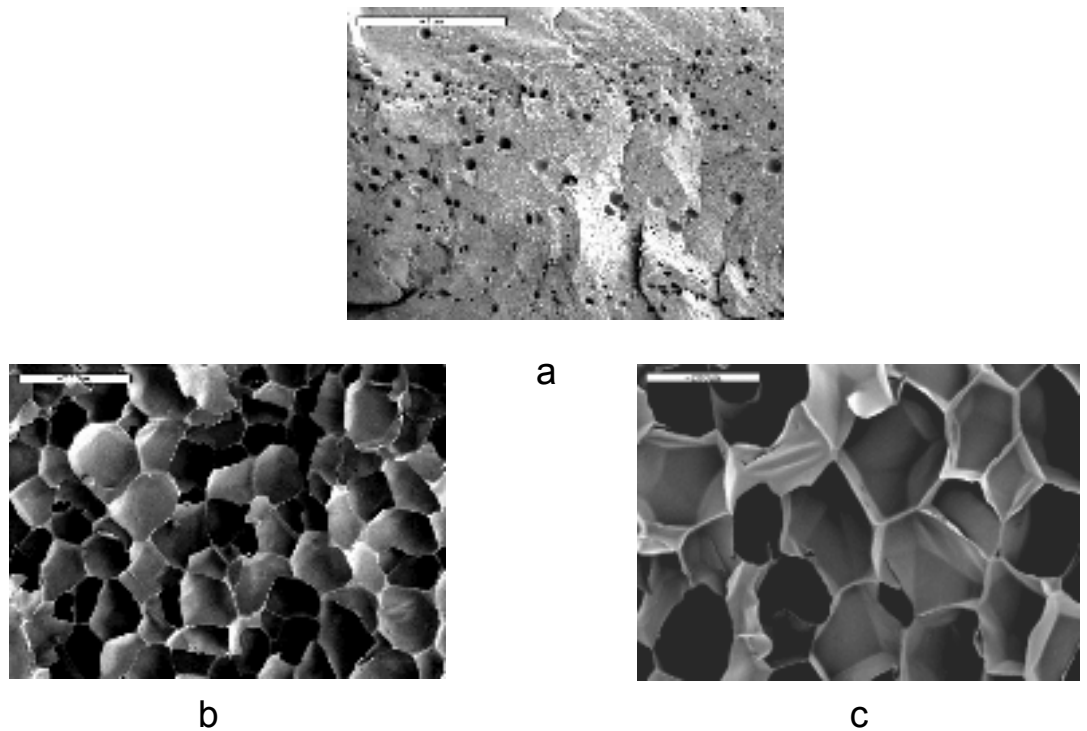


Figura 3.2. Micrografías de materiales en las distintas fases del proceso. a) Material mezclado para dar lugar a la preforma, b) material tras la primera fase de expansión, c) material tras la fase de expansión.

3.2.2. Principales ingredientes del compuesto

Polímero base

Se utiliza indistintamente, entre otros, polietileno de baja densidad (LDPE) o el copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA).

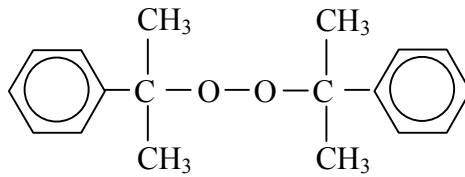
Desde el punto de vista de la procesabilidad, el principal criterio de selección del polímero viene determinado por su reología o variación de la viscosidad del fundido con respecto a las variables tiempo, temperatura y presión, que no tienen por qué ser independientes entre sí. También influyen otros factores como la aditivación, el trabajo de cizalla, la degradación termoxidativa y especialmente la reticulación experimentada por el polímero.

Es difícil establecer una relación entre la procesabilidad del polímero y sus propiedades físico-químicas, por eso para la selección del polímero idóneo se recurre a métodos empíricos. La densidad, el índice de fluidez y el contenido de acetato de vinilo de los polímeros tienen gran influencia en algunos de los factores como la temperatura de procesado, la eficacia de la reacción de reticulación y las propiedades de la espuma final. Ciertas propiedades no requeridas, pueden ser compensadas cambiando las cantidades de los otros ingredientes que forman parte del compuesto.

Agente reticulante

Como agente reticulante se utiliza un peróxido orgánico; su elección viene determinada por su temperatura de descomposición que ha de ser sensiblemente superior a la temperatura de fusión de la poliolefina utilizada, que va desde los 80°C para el EVA hasta los 110°C para el LDPE.

Concretamente el agente reticulante que emplea Microcel es el peróxido de dicumilo cuya temperatura de descomposición es de 179° en un periodo de vida media de 1 min.



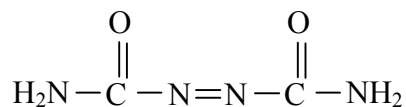
Peróxido dicumilo

La cantidad de peróxido necesario para obtener un cierto grado de reticulación depende del tipo de polímero utilizado, de la temperatura de procesamiento y de los catalizadores utilizados en el proceso.

Agente espumante

Como agente espumante químico se utiliza la azodicarbonamida cuyas características principales son:

- Temperatura de descomposición es de 254°C para un periodo de vida media de 1 min, que se puede reducir con la adición de activadores.
- Una velocidad de descomposición que se puede modificar y ajustar, a través de su tamaño de partícula.
- Una composición gaseosa mayoritariamente de nitrógeno y monóxido de carbono, que no producen encogimiento durante el intercambio gaseoso a través de la membrana celular.
- El poder de liberación de gas es muy elevado, pudiendo llegar a 230 ml/g.



Azodicarbonamida

Activadores

Para bajar la temperatura de descomposición del agente espumante y lograr sincronizar la reacción de espumación con la reacción de reticulación, se utiliza un activador como el óxido de zinc.

Colorantes

Finalmente la presencia de colorantes permite modificar el aspecto usual de las espumas que es blanco y con la adición de, por ejemplo, negro de humo se puede producir espumas de color negro; dependiendo de su concentración en este caso el tono puede variar desde colores cercanos al gris hasta el negro intenso.

Cabe hacer mención que en determinados productos sólo se requiere una primera etapa de espumado, esto está directamente en relación con la densidad que se desea obtener en el material; así los materiales con densidades por encima de los 70 kg/m³ se obtienen con sólo una etapa de expansión. En nuestro caso todos los materiales caracterizados se obtuvieron en un proceso de dos etapas.

ⁱ Klempler, D. and Frisch, K.C, "Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology", Carl Hanser Verlag, Munich, 1991.

ⁱⁱ Klempler, D. and Frisch, K.C, "Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology", Carl Hanser Verlag, Munich, 1991.



4.1 Proceso de Fabricación.

Los procesos de producción de espumas de poliolefinas fueron revisados de forma general por Park, autor de numerosas patentes industriales relativas a los mismos, destacando principalmente dos tipos de procesos principales, el moldeo por compresión y por extrusión [Park, (1991)]. El moldeo por inyección, limitado a la producción de objetos de pequeño tamaño y formas complejas [Puri y Collington, (1988)], de mucha menor aplicabilidad en el caso de las espumas de poliolefinas, fue analizado por Tabor [Tabor y Turner (1991)].

En la figura 4.1.1 se representan esquemáticamente las distintas rutas de producción de las espumas poliméricas, separando las que tienen como principio un polímero basado en monómeros del tipo olefina de las otras. En nuestro caso, espumas poliolefinicas, además se han establecido dos caminos, según que el proceso incluya el entrecruzamiento (reticulado) de las cadenas poliméricas o no.

La etapa de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, que puede ser realizado mediante agentes físicos (radiación) o químicos (agentes entrecruzantes), crea una compleja estructura reticular tridimensional microscópica a partir de la formación de enlaces covalentes entre cadenas adyacentes que modifican las propiedades mecánicas y térmicas del material. Esta modificación es necesaria para el crecimiento controlado de la celda durante la fase de espumado, además de para incrementar la resistencia de la espuma frente al colapso térmico durante el proceso y las aplicaciones posteriores [Park, (1991)].

Siguiendo con las diferentes etapas de producción esquematizadas en la figura 4.1.1, las espumas con base poliolefina no entrecruzada pueden ser obtenidas mediante dos rutas de producción, la primera se basa en un proceso de extrusión mientras que la segunda ruta involucra la obtención de pequeñas “perlas” moldeables.

Las espumas de poliolefinas reticuladas se denominan así porque presentan en el proceso de producción una fase, diferenciada o no, de reticulación del polímero base. Dentro de este grupo de espumas, atendiendo a



la forma del producto final, existen dos tipos de espumas: en forma de láminas y de bloques.

Los productos en forma de láminas se fabrican en procesos semicontínuos, formando bobinas que pueden llegar a tener una longitud de hasta 400 metros, utilizando agentes espumantes químicos y reticulado físico o químico, presentando, como ya se apuntó en un capítulo anterior, un espesor máximo limitado.

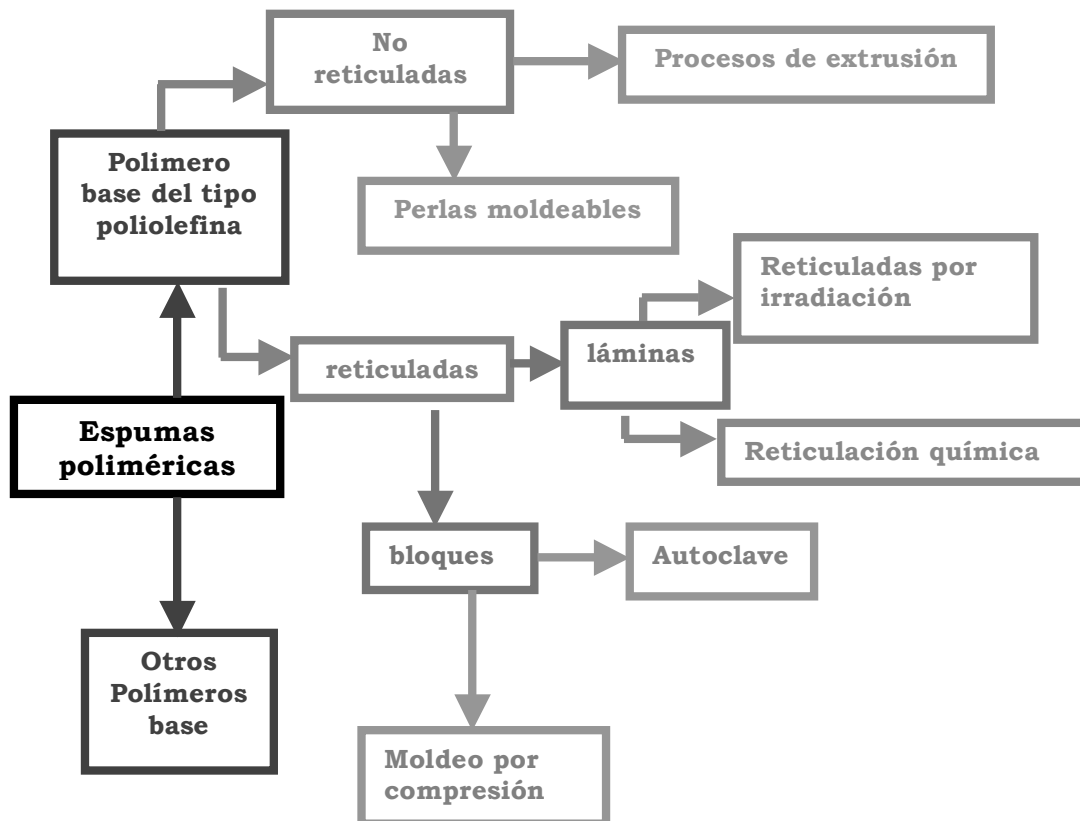


Figura 4.1.1: Esquema de las diferentes rutas de producción de las espumas poliméricas.

Para los productos en forma de bloque existen dos tecnologías diferentes, el método autoclave que utiliza nitrógeno gas como agente espumante y el moldeo por compresión.

El primer proceso que hemos denominado “método autoclave” parte de un polímero base, extruído en forma de planchas en las que ya están presentes los colorantes, activadores y modificadores. Estas planchas son entrecruzadas en una segunda fase por irradiación (HDPE) o por métodos químicos (LDPE), e introducidas en un autoclave a una temperatura



ligeramente superior a la correspondiente de fusión del polímero base en atmósfera de nitrógeno y a una elevada presión, capaz de disolver este gas en las planchas. En la fase siguiente del proceso, las planchas con el nitrógeno disuelto se introducen de nuevo en un autoclave, aumentándose la presión y la temperatura.

Inicialmente se aplica cierta presión (no muy alta), suficiente para evitar la expansión y/o escape de gas del material mientras se eleva la temperatura. Posteriormente se vuelve a incrementar la temperatura por encima del punto de fusión del polímero base, durante un tiempo lo suficientemente largo para que toda la plancha se encuentre a la misma temperatura. Cuando se ha llegado a esta situación, se reduce la presión, de forma controlada, dependiendo de la densidad del producto que se quiera obtener, dando lugar a la expansión final. Tras la fase de expansión el material se extrae del autoclave y se deja enfriar a temperatura ambiente.

Este ingenioso proceso tiene la ventaja esencial de no dejar restos de agente espumante en el material final, además de producir una estructura celular homogénea e isotrópica, y como ya se señaló en el último apartado de la revisión sobre las propiedades generales de las espumas poliméricas, presenta la limitación de un espesor máximo de los bloques de unos 30 mm, siendo el rango de densidades que se pueden obtener de entre 20 y 100 kg/m³.

El segundo proceso para producir bloques de espumas reticuladas de poliolefina es el moldeo por compresión en el que se utilizan agentes espumantes y reticulantes de tipo químico. Este procedimiento, que admite dos variantes (figura 4.1.2), en una etapa y en dos etapas, es una evolución del antiguo procedimiento de fabricación del caucho microespumado, llamado algunas veces gomaespuma. Las compañías Sanwa Chemical y Furukawa Electric del Japón fueron las artífices del moderno proceso de moldeo por compresión en dos etapas que comercializaron a finales de la década de 1960.

En la figura 4.1.2 se representa en un diagrama de bloques el proceso del moldeo por compresión, tanto en una como en dos etapas. Ambos presentan en común la fase inicial de mezclado, en la que el polímero base, los agentes entrecruzante y espumante y los aditivos, se mezclan a una



temperatura por encima de la fusión del polímero base pero por debajo de la de descomposición de los dos agentes citados.

En ambos procesos el control de temperatura se puede resumir en tres principios sencillos [Trageser, (1977)]:

- i) La obtención de la preforma debe hacerse a una temperatura mayor que la de fusión del polímero base, pero menor que la de descomposición de los agentes espumante y entrecruzante.
- ii) La fase de entrecruzamiento debe comenzar por encima de la temperatura de descomposición del agente reticulante pero por debajo de la correspondiente a la de descomposición del agente espumante.
- iii) La fase de espumación debe comenzar a una temperatura por encima de las correspondientes a la fusión del polímero base y a la de descomposición del agente espumante.

Estas condiciones limitan severamente el rango de los polímeros que pueden ser espumados mediante esta tecnología. En el caso del polipropileno, con temperaturas de fusión de entre 160 °C y 170 °C, las dificultades que entraña la fase inicial de mezclado son evidentes.

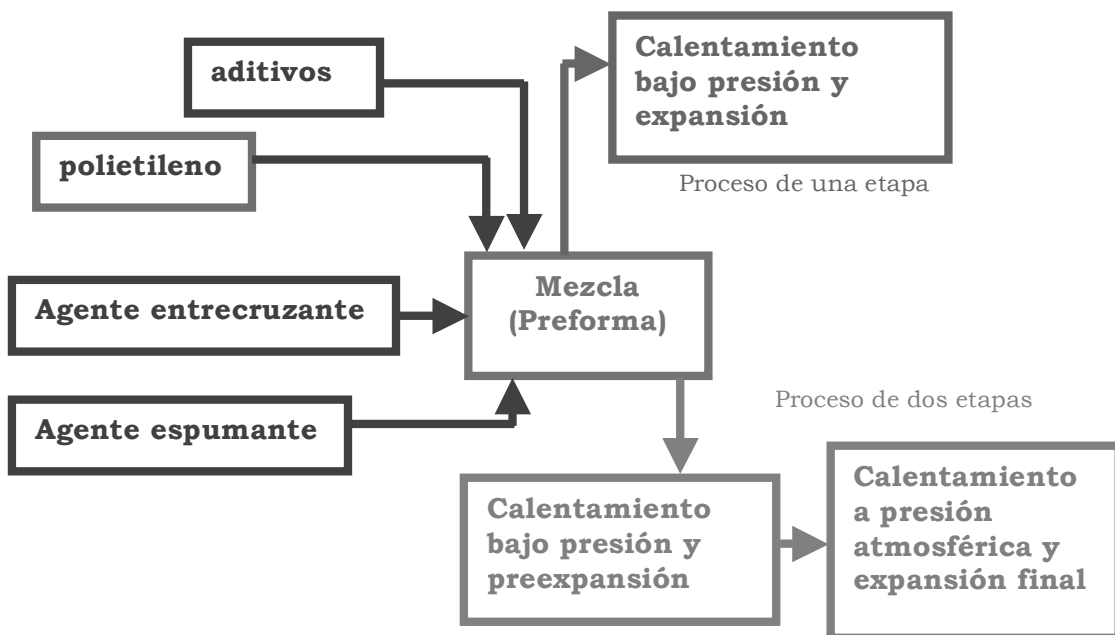


Figura 4.1.2: Esquema de los dos tipos de procesos de moldeo por compresión para espumas con base polietileno; de una etapa y de dos etapas.



El proceso de moldeo por compresión en una sola etapa es adecuado para producir espumas reticuladas de poliolefinas con una densidad mayor que 75 Kg/m^3 , pero presenta una serie de inconvenientes asociados a las grandes presiones que se alcanzan en el interior del molde (de hasta 14 MPa) y a las rápidas velocidades de expansión de la espuma una vez abierto éste [Puri y Collington, (1988)].

En la tabla 4.1.1 se ha resumido la formulación cualitativa (incompleta) y los tiempos correspondientes a un proceso de moldeo por compresión en una etapa para la producción de espumas con densidades mayores que 75 Kg/m^3 que varían en función de la cantidad de agente espumante, la temperatura del molde y del tiempo correspondiente al ciclo [Puri y Collington, (1988)].

<i>Proceso</i>	Una etapa
<i>Formulación típica</i>	Olefina 100 Agente Espumante 2-8 Activador 2.5-4.0 Peroxido 0.5-1
<i>Polímero base</i>	Mezcla de copolímeros LDPE/EVA o cauchos sintéticos
<i>Etapa única</i>	Temperatura del molde 150-170°C
<i>Tiempo total de ciclo (mins)</i>	40-45
<i>comentarios</i>	Problemas mecánicos asociados a las altas velocidades de expansión de la espuma tras la apertura de la prensa

Tabla 4.1.1: Formulación cualitativa y tiempos para un proceso típico de moldeo por compresión en una etapa, para producir espumas de 2.5 cm de espesor [Puri y Collington, (1988)].

El segundo tipo de moldeo por compresión, que hemos denominado en dos etapas, es la ruta mediante la cual fueron producidas seis de los siete tipos de espumas estudiados en nuestra investigación. Por ello repasaremos de forma más detallada esta tecnología de producción.

De nuevo, los principales componentes de partida de estos materiales son: el polímero base, el agente espumante, añadido en una proporción adecuada que generará en las siguientes etapas el gas de expansión, el agente



reticulante introducido para producir el entrecruzamiento del polímero, diversos aditivos para mejorar la procesabilidad (ayudantes de proceso) y, otros aditivos que confieran propiedades especiales a la espuma, como pueden ser cargas, retardantes de llama, agentes antiestáticos y electro conductivos, pigmentos, etc.

Todos los ingredientes de la mezcla se incorporan en la primera etapa del proceso (figura 4.1.2) a un mezclador interno tipo Banbury y después de un tiempo establecido pasan a otro mezclador de dos cilindros, que lamina la masa fundida, obteniéndose así una preforma sólida que posteriormente ha de ser espumada. En la primera etapa del proceso después del mezclado, que llamaremos primera expansión o preexpansión, la preforma se introduce en una prensa en la que a una temperatura predeterminada se va a realizar una primera expansión. La prensa es de planchas calientes, por lo que durante esta fase se transmite el calor de forma uniforme a la mezcla, hasta producir una fusión de la misma y la descomposición parcial de los agentes reticulante y espumante.

<i>Proceso</i>	Dos etapas
<i>Formulación típica</i>	Olefina 100 Agente Espumante 10-18 Peróxido 0.5-0.8
<i>Polímero base</i>	Mezcla de copolímeros LDPE/EVA o cauchos sintéticos
<i>Etapas 1</i>	Temperatura del molde 130-150°C (40 mins.), presión elevada.
<i>Etapas 2</i>	Temperatura del molde 165-175°C (hasta 50 mins.), presión atmosférica.
<i>Tiempo total de ciclo</i>	70-90 minutos
<i>comentarios</i>	Preexpansión en la primera etapa y postexpansión en un horno a presión atmosférica en la segunda etapa.

Tabla 4.1.2: Formulación cualitativa y tiempos para un proceso típico de moldeo por compresión en dos etapas, para producir espumas de 2.5 cm de espesor y diferentes densidades [Puri y Collington, (1988)].

La acción del agente reticulante produce el entrecruzamiento (reticulación) del polímero base, aumentando su viscosidad. La



descomposición del agente espumante hace que el material adquiera una presión interna elevada; en estas condiciones de viscosidad y presión se produce la nucleación de las celdillas.

Tras un periodo de tiempo, se abre la prensa produciéndose una rápida expansión del material. La aplicación previa de un agente desmoldeante sobre la superficie de los moldes facilita su extracción. El resultado es un bloque reticulado y preexpandido. Se requiere un control muy preciso de las variables del proceso para obtener el curado preciso del material y una cierta relación de expansión (máxima de 6) para el tipo de espumas objetivo de nuestra investigación.

A esta primera etapa sigue una segunda en la que la expansión de la espuma se completa a presión atmosférica. Las espumas extraídas de la fase anterior se introducen en las cavidades de un molde caliente cuyas dimensiones son las que ha de adoptar la espuma final. Se obtiene así relaciones de expansión que pueden llegar hasta valores de 40. Cuando la espuma ha rellenado el molde, se inicia un ciclo libre de enfriamiento hasta que la espuma adquiera la temperatura ambiente.

Los principales ingredientes de la formulación, en nuestras espumas, son: el polímero base, el agente reticulante y el agente espumante.

El polímero base en nuestras espumas ha sido el polietileno de baja densidad (LDPE) o el copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA).

Como agente reticulante se utilizó un peróxido orgánico, elección determinada por su temperatura de descomposición que ha de ser sensiblemente superior a la temperatura de fusión de la poliolefina utilizada, que va desde los 80°C para el EVA hasta los 110°C para el LDPE.

Concretamente el agente reticulante empleado por Microcel S.A. en la producción de las espumas bajo estudio fue el peróxido de dicumilo cuya temperatura de descomposición es de 171°C.

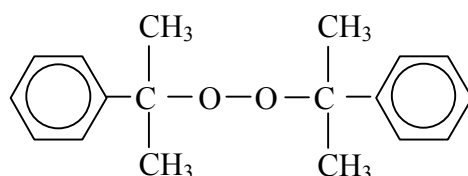


Figura 4.1.3: Fórmula química del peróxido de dicumilo, agente entrecruzante (reticulante) utilizado en la producción a través de la ruta del moldeo por compresión en dos etapas.



La cantidad de peróxido necesario para obtener un cierto grado de reticulación depende del tipo de polímero base, de la temperatura de procesamiento y de los catalizadores utilizados en el proceso.

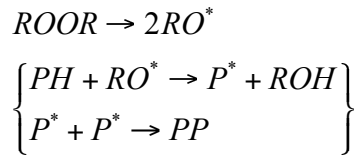


Figura 4.1.4: El peróxido de dicumilo se descompone térmicamente en 2 radicales (RO*), cada uno de los cuales retira un átomo de hidrógeno de una cadena polimérica formando un macrorradical (P*) [Park (1991)]. Estos macrorradicales se unen entre sí dando lugar a complejas estructuras reticulares tridimensionales.

En la figura 4.1.4 se muestra el mecanismo de reticulación del polímero a partir de la descomposición térmica del agente entrecruzante, mientras que en la figura 4.1.5 se presenta la variación del grado de entrecruzamiento como función del contenido de peróxido de dicumilo para tres grados de polietileno con índices de fluidez y densidades diferentes, observándose que para una concentración dada de peróxido, una menor densidad y un menor índice de fluidez favorecen el reticulado.

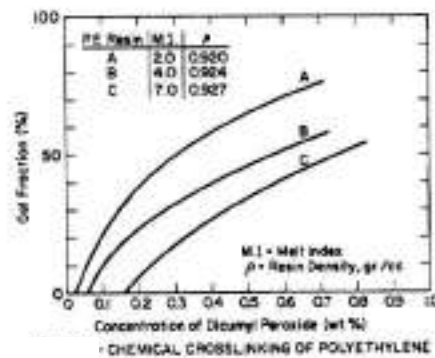


Figura 4.1.5: Variación del grado de entrecruzamiento en el polietileno, medido a través de la fracción no disuelta en un baño de xileno en ebullición (*gel fraction*), para tres tipos de polietileno de densidades e índices de fluidez diferentes, en función de la concentración de peróxido de dicumilo [Trageser, (1977)].



Como agente espumante se utiliza para la producción de nuestras espumas la azodicarbonamida



cuyas características principales son: una temperatura de descomposición de entre 200°C y 210 °C (sin aditivar), temperatura que se puede reducir con la adición de activadores, una cinética de descomposición que también se puede modificar y ajustar, una composición gaseosa mayoritariamente de nitrógeno (65%) y monóxido de carbono (32%) y un poder de liberación de gas muy elevado, que puede variar para grados sin aditivar entre 200 y 300 ml/g.

Existe toda una compleja tecnología asociada a la producción de la azodicarbonamida que se puede presentar en diferentes grados, relacionados con su tamaño de partícula y con la presencia de aditivos que afectan a la temperatura y cinética de su descomposición. Con estos aditivos se puede variar la temperatura de descomposición entre 120 °C y 210 °C y se pueden obtener velocidades de descomposición ultrarrápidas, rápidas, lentas, e incluso se puede llegar a inhibir el espumado produciendo velocidades de descomposición muy lentas. Por poner un ejemplo concreto, existen grados exclusivos de azodicarbonamida para el EVA que presentan temperaturas de descomposición de 127±2°C y que generan una cantidad de gas de 145±5 ml/g adecuado para temperaturas de procesado de entre 150 y 160 °C [Otsuka Ch. Co. Ltd. (2002)].

Es importante distinguir entre los activadores que se añaden a la formulación y los presentes ya en los distintos grados de la azodicarbonamida como aditivos. En el caso de nuestras espumas se añadió óxido de zinc a la mezcla, como activador, para bajar la temperatura de descomposición del agente espumante y lograr sincronizar la reacción de espumación con la reacción de reticulación,.

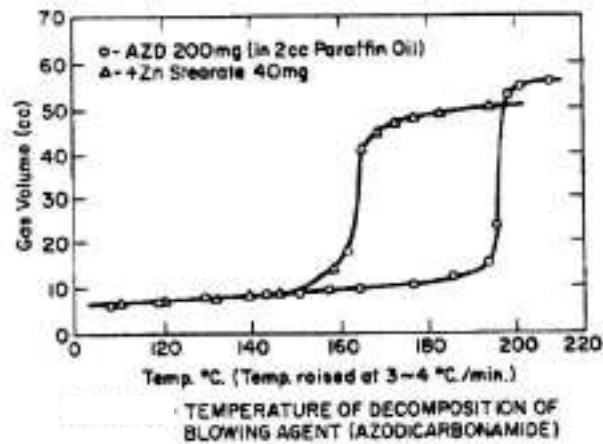


Figura 4.1.6: En la gráfica se representa la evolución de la cantidad de gas generado por la azodicarbonamida en función de la temperatura, sin activador y en presencia de estearato de Zinc [Trageser, (1977)].

Finalmente en algunas muestras la presencia de colorantes permite modificar el aspecto usual de las espumas que es blanco y con la adición de, por ejemplo, negro de humo se puede producir espumas de color negro; dependiendo de su concentración el tono puede variar desde colores cercanos al gris hasta el negro intenso.

4.2 Materiales Seleccionados

Las espumas estudiadas en nuestra memoria fueron seis tipos de espumas de celda cerrada, cuatro de los cuales tenían como base polietileno (PE) entrecruzado (reticulado) mientras los dos restantes presentaban como polímero base un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) también entrecruzado. En el caso de los estudios de impacto plano y de fluencia se estudió además el comportamiento de otro tipo de espuma con base polietileno no entrecruzado de celda cerrada, de formulación comercial estándar denominada COPEX. Los seis tipos de espumas entrecruzadas fueron producidas por MICROCEL S.A. (Burgos) utilizando el proceso de moldeo por compresión en dos etapas (Figura 4.1.1). La espuma de tipo COPEX fue producida por extrusión por OK Co. S.A.



El producto comercial MICROLEN®, proporcionado por MICROCEL S.A., consiste en bloques de espuma de poliolefina reticulada, fabricados bajo un proceso por lotes (discontinuo) que emplea un agente espumante químico. Como ya se apuntó, el método de producción de estas espumas es del tipo de moldeo por compresión, nombre que proviene del hecho de que la forma de la espuma se obtiene a partir de un molde en una prensa caliente. Se escogieron:

- i) Materiales con una composición química diferente y que cubriesen un amplio espectro de densidades para un proceso de producción dados.
- ii) Espumas cuyas características justificasen un estudio de su capacidad de absorción de energía de impacto.

Los materiales de formulación tipo COPEX se eligieron por su utilización universal en embalajes de tipo industrial y por el hecho de no presentar entrecruzamiento a nivel de polímero base.

En la tabla 4.2.1 se indica la denominación industrial, composición base, densidad nominal y número de planchas (en las que se dividen los bloques de cada material, según la dirección del espesor, para su estudio), correspondientes a los materiales producidos a través del moldeo por compresión en dos etapas.

Bloque	Composición química	Número de planchas	Densidad Nominal (kg/m³)
<i>Pe15</i>	LDPE	4	67
<i>Pe20</i>	LDPE	8	50
<i>Pe30</i>	LDPE	8	33
<i>Pe40</i>	LDPE	8	25
<i>Co20</i>	EVA	8	50
<i>Co30</i>	EVA	8	33

Tabla 4.2.1: Espumas estudiadas producidas por la ruta del moldeo por compresión en dos etapas



5.1 Caracterización de la Estructura Celular.

5.1.1 Tamaño de las Celdas.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha utilizado en nuestra investigación para la caracterización de la estructura celular, el tipo y forma de celda, tamaño promedio, homogeneidad, anisotropía así como la distribución de masa en cada celda.

Estas características se estudiaron en cada bloque y en cada plancha, analizando el tamaño promedio de celda como función de la densidad real de la espuma. Este análisis se efectuó también sobre medidas realizadas en las direcciones x, y, z.

La anisotropía de las celdillas y la homogeneidad del bloque van a ser definidas en cada plancha, a través de los coeficientes de anisotropía Φ_{xy} , Φ_{xz} , Φ_{yz} .

La distribución de masa en la celda se estudió midiendo el espesor de pared y la fracción de masa en las aristas, en función de la densidad de la espuma.

En cuanto al tipo de celda ya se apuntó anteriormente que en nuestra investigación, todas las espumas presentaron configuración de celda cerrada.

La forma de las celdas se estudió utilizando la expresión (2.1.2),

$$\frac{\rho_f}{\rho_s} = \frac{C}{1 - f_s} \left(\frac{\delta}{\phi} \right)$$

que relaciona la densidad relativa de la espuma (ρ_f/ρ_s) con f_s , fracción de masa en las aristas (“struts”), definida como el cociente entre la cantidad promedio de masa contenida en las aristas y la masa total promedio contenida en aristas y paredes. En esta ecuación, recordemos que, δ es el espesor de pared, ϕ el tamaño promedio de celda, y C una constante que depende de la geometría de las celdas y que toma valores de 3.46 para dodecaedros pentagonales y de 3.348 para tetrakaidecaedros.

En las espumas estudiadas, producidas mediante la ruta del moldeo por compresión en dos etapas, se observó que el tamaño de la celda aumenta a medida que la densidad disminuye (figura 5.1.1.1), siendo este incremento, para los materiales con base polietileno, de $2.80\mu m$ por cada (kg/m^3) de



disminución en la densidad. Para las espumas con base copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) se obtuvo un valor de disminución del tamaño de celda de $2.18\mu\text{m}$ por cada (kg/m^3) . No obstante teniendo en cuenta que en este último caso, solamente se estudiaron los valores correspondientes a dos tipos de espumas, hay que tomar los datos con cierta reserva.

Suponiendo que el aumento de tamaño de celda con la disminución de la densidad es una tendencia característica del proceso de producción, y tomando los materiales estudiados como una familia homogénea, se obtiene como límite superior para el tamaño de celda en este proceso, un valor de 324.96 micras y un aumento del tamaño de celda de $2.72\mu\text{m}$ por cada (kg/m^3) de disminución en la densidad. El primer valor se obtiene a partir del punto de corte de la recta que representa la regresión lineal tamaño de celda versus densidad, con el eje de tamaños de celda para densidad nula, mientras que el segundo valor se obtiene a partir de la pendiente de esta misma recta.

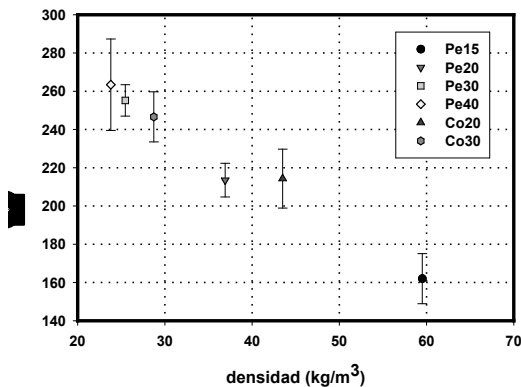


Figura 5.1.1.1: Tamaño promedio de celda en función de la densidad para las espumas estudiadas.

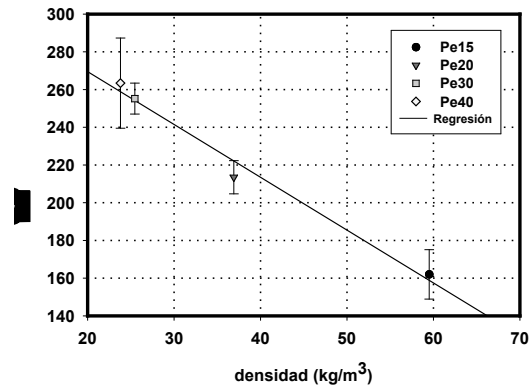


Figura 5.1.1.2: Tamaño promedio de celda en función de la densidad para las espumas Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40.

En la figura 5.1.1.2 se presentan los resultados del tamaño promedio de celda en función de la densidad real de la espuma para los materiales con base polietileno. Obsérvese que el tamaño de celda en las espumas con base PE (Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40), presentan un notable comportamiento lineal con la densidad.



En cuanto a la variación de los tamaños de celda en función de la dirección y del número de plancha, diremos que todos los materiales estudiados presentaron tamaños de celda diferentes en las tres direcciones x, y, z, siendo ésta última, la dirección correspondiente al espesor de las planchas. Es destacable además la evolución de estas diferencias con el número de la plancha en el bloque.

En la figura 5.1.1.3 se presentan los resultados correspondientes a la variación del tamaño de celda en espumas con base polietileno, en la dirección z (dirección del espesor del bloque), en función del número de plancha. En los materiales Pe15, Pe20 y Pe40, el tamaño de celda en esta dirección toma valores mayores en las planchas situadas en el interior del bloque, (plancha 2 en el caso de la espuma Pe15 y planchas 4 para las Pe20 y Pe40), y valores significativamente menores en las correspondientes al exterior del bloque (planchas 1 y 4 en el caso de la espuma Pe15 y planchas 1 y 8 para las Pe20 y Pe40).

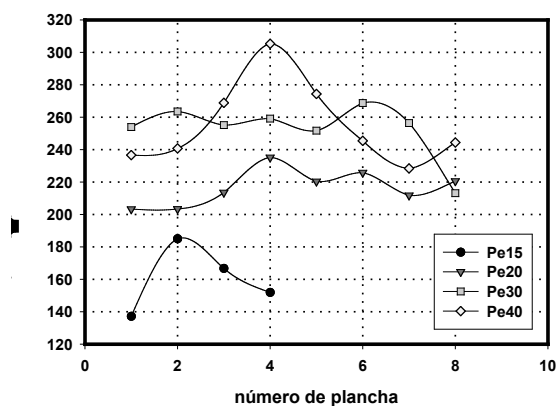


Figura 5.1.1.3 : Tamaño de celda en la dirección z en función del número de plancha para las espumas con base Pe.

La variación relativa en tanto por ciento del valor del tamaño de celda en la dirección z, para los materiales con base polietileno estudiados se presenta en la tabla 5.1.1.1. Definiremos dicha variación relativa como:

$$\left(\frac{\phi_{mayor} - \phi_{menor}}{\phi_{mayor}} \times 100 \right) \quad (5.1.1.1)$$

donde ϕ representa el valor del tamaño de celda en la dirección correspondiente.



Pe15	Pe20	Pe30	Pe40
25.0%	13.5%	20.6%	25.1%

Tabla 5.1.1.1: Variación relativa del diámetro de celda en la dirección z para las espumas con base polietileno

Resumiendo los resultados anteriores podemos decir que el diámetro de las celdas medido en la dirección z es mayor para las planchas situadas en el centro del bloque y menor en las planchas que corresponden al exterior del mismo, todo ello, para los materiales Pe15, Pe20, y Pe40, siendo la diferencia del orden del 20%.

En las figuras 5.1.1.4 y 5.1.1.5 se presentan los resultados correspondientes a la variación del tamaño de celda en espumas con base polietileno, en la dirección x (dirección normal al espesor del bloque y paralela a la mayor longitud del mismo), y la dirección y (dirección normal al espesor del bloque y perpendicular a la mayor longitud del mismo), en función del número de la plancha.

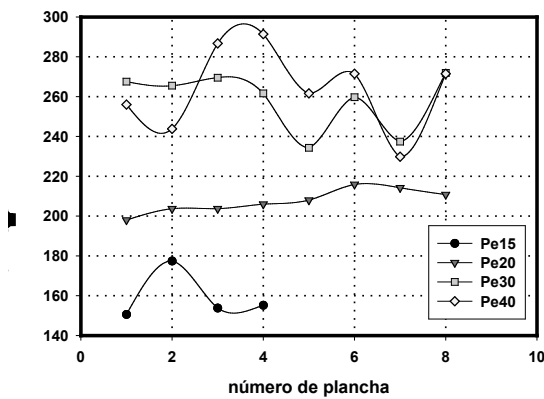


Figura 5.1.1.4: tamaño de celda en la dirección x en función del número de la plancha para las espumas con base Pe.

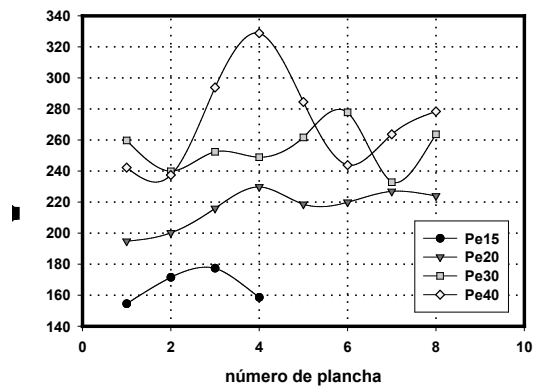


Figura 5.1.1.5: Tamaño de celda en la dirección y en función del número de la plancha para las espumas con base Pe.

En las espumas Pe15 y Pe40, el tamaño de celda en la dirección x toma, de nuevo, valores mayores en las planchas correspondientes al interior del bloque, (plancha 2 en el caso de la espuma Pe15 y planchas 4 para la Pe40) y



valores menores en las correspondientes al exterior del bloque (planchas 1 y 4 en el caso de la espuma Pe15 y planchas 1 y 8 para la Pe40).

Los materiales Pe15, Pe20 y Pe40 presentan un tamaño de celda en la dirección y con valores superiores, en las planchas situadas en el interior del bloque, y valores menores en las correspondientes al exterior del bloque.

Pe15	Pe20	Pe30	Pe40
15.0%	8.2%	13.8%	21.1%

Tabla 5.1.1.2: Variación relativa del diámetro de celda en la dirección x para las espumas con base polietileno

Pe15	Pe20	Pe30	Pe40
12.9%	15.2%	16.1%	27.7%

Tabla 5.1.1.3: Variación relativa del diámetro de celda en la dirección y para las espumas con base polietileno

Los datos tabulados en 5.1.1.2 y 5.1.1.3 corresponden con la variación relativa del diámetro de las celdas para los cuatro materiales estudiados en las direcciones x e y respectivamente. Es destacable el caso del Pe40 que presenta importantes variaciones en las tres direcciones analizadas. Para el resto de materiales, las variaciones en x e y son ligeramente inferiores a las observadas en la dirección z.

Las figuras 5.1.1.6, 5.1.1.7 y 5.1.1.8 muestran, respectivamente, la variación del diámetro de las celdas en las direcciones z, x e y, para las espumas Co20 y Co30 cuyo polímero base es el EVA, todo ello en función del número de plancha. En estas representaciones se puede observar que la tendencia global para estas espumas con base polietileno, se mantiene, de manera que el diámetro de las celdas de las planchas correspondientes a las zonas interiores del bloque es, en general, mayor al que corresponde a las planchas de las zonas exteriores del mismo en las tres direcciones estudiadas. Pero en este caso la posición en el bloque, de las planchas con el diámetro de celda mayor, se desplaza con respecto del caso de las espumas anteriores, y además se producen importantes variaciones del diámetro de las celdas al pasar de una plancha a otra, dimensiones que no parecen seguir un patrón determinado.

En la figura 5.1.1.6, que representa el diámetro de celda en la dirección z para estas espumas, se observa que la posición de las planchas que



presentan el máximo valor en la citada dirección corresponden a la plancha 4 para la espuma Co30 y a la posición 6 para la espuma Co20.

En el caso del diámetro de celda en la dirección x para las espumas con base EVA (figura 5.1.1.7), se puede ver que la posición de las planchas que presentan el máximo valor en esta dirección es la 4 para la espuma Co30 y la 5 para la espuma Co20.

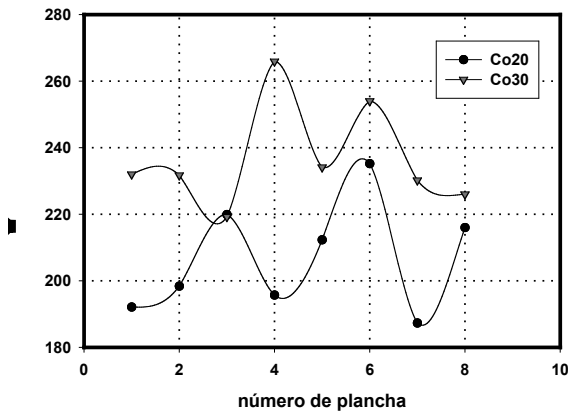


Figura 5.1.1.6: Tamaño de celda en la dirección z en función del número de plancha para las espumas con base Co.

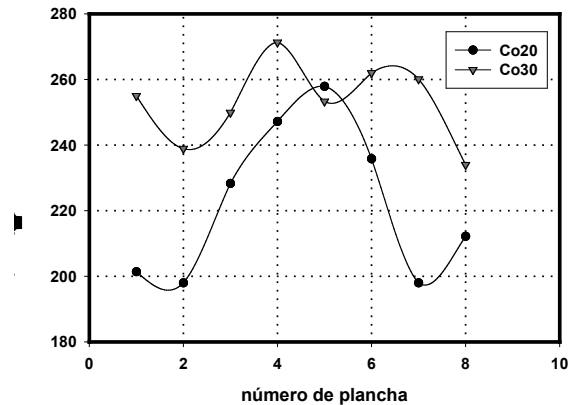


Figura 5.1.1.7: Tamaño de celda en la dirección x en función del número de plancha para las espumas con base Co.

Si nos fijamos ahora en la dirección y (figura 5.1.1.8), se observa que la posición de las planchas que presentan el máximo valor en esta dirección es la 3 y 4 para la espuma Co30, que presentan un diámetro similar, y las 6 y 7 para la espuma Co20, representando este último resultado una importante anomalía con respecto a todos los materiales anteriormente estudiados en los que o bien no se apreciaban tendencias claras (caso del Pe30), o bien, más o menos claramente las zonas centrales correspondientes a las planchas 4 y/o 5 presentaban diámetros mayores que las correspondientes a las zonas exteriores del bloque. En este caso, no solamente no es así, sino que la plancha 4 presenta el diámetro mínimo para la dirección considerada.

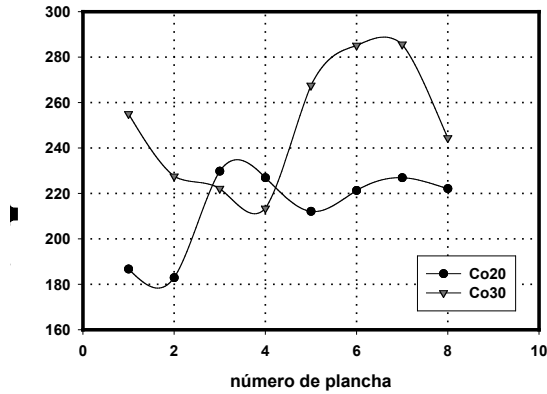


Figura 5.1.1.8: Tamaño de celda en la dirección y en función del número de plancha, para las espumas con base Co.

En las tablas 5.1.1.4, 5.1.1.5 y 5.1.1.6 se presentan los datos correspondientes a la variación relativa del diámetro de celda, en las tres direcciones, para las espumas con base EVA.

El promedio de los valores de variación correspondientes a la suma de las tres direcciones es, para las espumas con base EVA (19.98%) mayor que el correspondiente a las que tienen base PE (17.85%). Sin embargo, si estudiamos los valores correspondientes a cada dirección, vemos que las espumas con base PE presentan variaciones de diámetro de celda en promedio en la dirección z (21.05%) superiores a las de las espumas con base EVA (18.9%), invirtiéndose esta tendencia de nuevo para los promedios correspondientes a las dirección x e y, en las cuales las diferencias entre los promedios de variación relativa de diámetro de celda son de un 6% y un 5% superiores respectivamente entre las espumas con base EVA y las PE.

Co20	Co30
23%	13.7%

Tabla 5.1.1.4: Variación relativa del diámetro de celda en la dirección x para las espumas con base EVA.

Co20	Co30
20.4%	25%

Tabla 5.1.1.5: Variación relativa del diámetro de celda en la dirección y para las espumas con base EVA.

Co20	Co30
20.3%	17.5%

Tabla 5.1.1.6: Variación relativa del diámetro de celda en la dirección z para las espumas con base EVA.

Según esto, el promedio de las variaciones del diámetro de celda en la dirección z para las espumas PE es mayor que el correspondiente a las



espumas EVA, mientras que en las direcciones x e y son las espumas EVA las que presentan un promedio mayor de variación.

El tamaño de celda estimado mediante el promedio de los diámetros en las tres direcciones, como ya se vio inicialmente es, mayor para el Co30 que para el Co20. No obstante es interesante observar que en la gráfica correspondiente al análisis del diámetro de celda en la dirección z (figura 5.1.1.6) las planchas 3 de ambos materiales tienen un valor similar y que, para el diámetro en la dirección x (figura 5.1.1.7) en las planchas 5, la espuma Co20 presenta valores mayores que la Co30, invirtiéndose la tendencia del diámetro promedio; lo mismo sucede en las planchas 3 y 4 en la dirección y (figura 5.1.1.8).

Como sucede en el caso de los materiales con base polietileno, el tamaño de celda (promedio de las tres direcciones), es mayor para el Pe40 que para el Pe30, pero de nuevo es interesante apuntar que en la representación correspondiente al diámetro de celda en la dirección z vs. número de plancha (figura 5.1.1.3), las planchas 1, 2, 6 y 7 del Pe30 tienen un diámetro mayor que las que corresponden al Pe40, y que en la representación para el diámetro en la dirección x (figura 5.1.1.4), las planchas 1, 2, y 7 de la espuma Pe30 presentan valores mayores que las correspondientes en la Pe40, invirtiéndose la tendencia del diámetro promedio en las planchas 1 y 6 de la dirección y (figura 5.1.1.5). Estas variaciones, anómalas con respecto al promedio del tamaño de celda, son fuente de importantes limitaciones para la modelización de las propiedades de este tipo de espumas en función del tamaño de celda.

Finalmente, en la figura 5.1.1.9 se presentan los valores de la densidad de las espumas analizadas, en función del número de plancha. Este parámetro varía de forma característica, para el proceso de producción utilizado, en función del número de plancha, aumentando en las que corresponden al exterior del bloque y presentando menores densidades las planchas interiores.

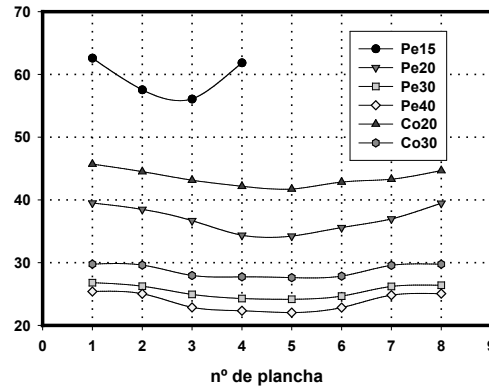


Figura 5.1.1.9: Densidad de las espumas analizadas en función del número de plancha.

Resumiendo los resultados expuestos en este apartado:

- i) El tamaño de celda para las espumas estudiadas, con base PE o EVA, aumenta a medida que la densidad disminuye, siendo este incremento aproximadamente lineal con la disminución de su densidad.
- ii) Todas las espumas presentaron valores del diámetro de celda que varían en función de la dirección de medida y de la posición en el bloque.
- iii) La tendencia general del tamaño de celda es a ser mayor, en promedio, en la zona central del bloque frente a este valor en las zonas exteriores.
- iv) Las espumas Pe15 y Pe40, presentaron valores del diámetro de celda mayores en las planchas situadas en la zona central del bloque que en las zonas exteriores, y todo ello para las tres direcciones. Para la espuma Pe20 los valores del mismo, en las direcciones z e y, fueron mayores en la parte central del bloque que en la parte exterior. Respecto a la última espuma estudiada con base polietileno, Pe30, a la vista de los resultados obtenidos para el diámetro de celda, no presentó tendencia alguna en las tres direcciones analizadas.
- v) Las espumas Co20 y Co30 presentaron, para las tres direcciones, valores del diámetro de celda mayores en las planchas correspondientes a las zonas interiores del bloque que en las zonas exteriores; sin embargo los valores correspondientes a la espuma Co20 en la dirección y, suponen una importante anomalía con



respecto al resto de espumas estudiadas, presentando esta espuma un valor mínimo del diámetro de celda correspondiente a la plancha 4 del bloque.

- vi) El promedio de las variaciones absolutas del diámetro de celda en la dirección z, para las espumas PE, es mayor que el correspondiente a las espumas EVA, mientras que en las direcciones x e y son las espumas EVA las que presentan un promedio de variación mayor.

5.1.2 Homogeneidad y Anisotropía de las Celdas

La homogeneidad y anisotropía de los bloques de espuma estudiados se evaluaron con la ayuda de los coeficientes de anisotropía correspondientes a diferentes direcciones: Φ_{ij} , que, recordemos, se definieron en el capítulo dedicado a las técnicas experimentales como el cociente de los diámetros de celda correspondientes a las direcciones i y j respectivamente:

$$\Phi_{ij} = \frac{\phi(i)}{\phi(j)} \quad (5.1.2.1)$$

Los coeficientes así definidos serán cercanos a la unidad y tendrán el valor uno para el caso de igualdad de los diámetros de celda correspondiente a las dos direcciones estudiadas (isotropía). Nos proporcionarán por ello una valiosa información sobre la orientación de las celdillas que será complementaria de la anterior sobre los tamaños promedio en diferentes direcciones.

En la figura 5.1.2.1 se representan los coeficientes de anisotropía Φ_{xy} para las espumas con base polietileno, en función del número de plancha. En estos materiales observa un comportamiento característico del coeficiente de anisotropía, que oscila en torno a la unidad.

Para la espuma Pe15 las secciones de las celdillas en la dirección que contiene a x e y evolucionan desde elipses alargadas (con respecto a una circunferencia) aproximadamente un 2% en la dirección x, para la plancha 2, hasta elipses alargadas un 12% en la dirección y en la plancha 3.

La espuma Pe20 presenta secciones de las celdillas, correspondientes a la plancha 4 en la dirección del plano xy, que tienen la forma de elipses alargadas aproximadamente un 10% en la dirección y, mientras que en las



zonas exteriores del bloque la sección es relativamente isotrópica con valores cercanos al 5% de diferencia entre diámetros.

Para las espumas Pe30 estudiadas, de nuevo se produce una evolución de la sección xy de las celdillas que pasan de ser elipses alargadas un 10% en la dirección y, en la plancha 2, a elipses alargadas un 10% en la dirección x, en la plancha 5.

En la espuma Pe40 la evolución de la sección paralela al plano xy de las celdillas es especialmente marcada, pasando de elipses alargadas un 11% en la dirección y, para la plancha 4, a secciones elípticas alargadas un 12% en la dirección x, volviendo a la orientación preferente en la dirección y para la plancha 7.

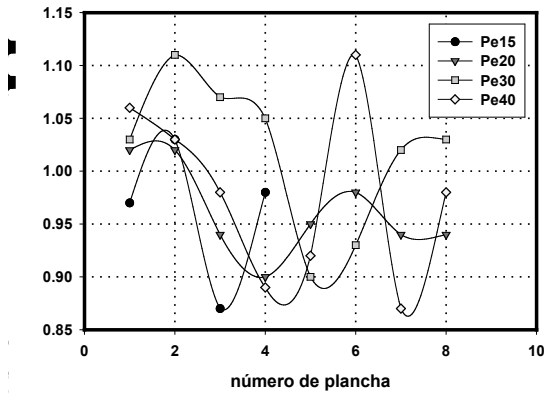


Figura 5.1.2.1: Coeficiente de anisotropía Φ_{xy} en función del número de plancha para las espumas con base Pe.

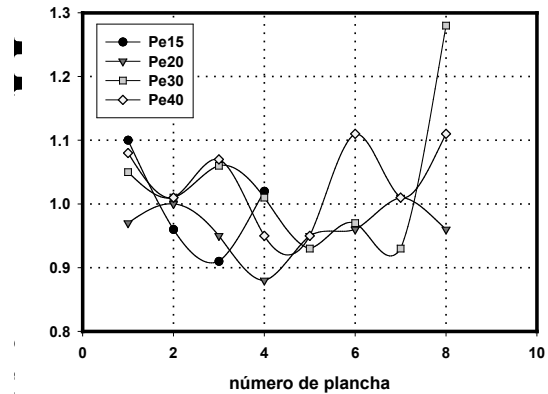


Figura 5.1.2.2: Coeficiente de anisotropía Φ_{xz} en función del número de plancha para las espumas con base Pe.

En la figura 5.1.2.2 se representan los coeficientes de anisotropía Φ_{xz} , para las espumas estudiadas con base polietileno, en función del número de plancha. De nuevo se observa la característica oscilación del valor del coeficiente de anisotropía en torno a la unidad.

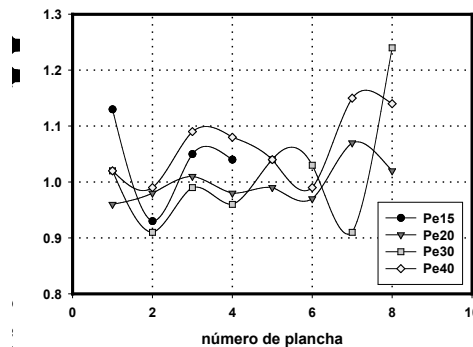


Figura 5.1.2.3: Coeficiente de anisotropía Φ_{yz} en función del n° de plancha para las espumas con base Pe.



En la tabla 5.1.2.1 se presentan los datos correspondientes a la interpretación de los tres coeficientes anisotropía para la espuma Pe15. En las planchas 1 y 2 el diámetro de celda mayor es el de la dirección z (espesor del bloque), mientras que en las planchas 3 y 4 es el correspondiente a la dirección y (normal al espesor en la dirección de la menor longitud del bloque). La sección de la celda en la dirección normal a la del diámetro máximo gira 90° al pasar de la plancha 1 a la 2 y lo mismo ocurre entre las planchas 3 y 4.

Pe15	Φ_{xy}	Φ_{xz}	Φ_{yz}	Resumen
Plancha 1	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(x) < \phi(y) < \phi(z)$
Plancha 2	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(z) > \phi(x)$	$\phi(z) > \phi(y)$	$\phi(y) < \phi(x) < \phi(z)$
Plancha 3	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(z) > \phi(x)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(x) < \phi(z) < \phi(y)$
Plancha 4	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(z) < \phi(x) < \phi(y)$

Tabla 5.1.2.1: Datos correspondientes a la interpretación de los coeficientes de anisotropía para la espuma Pe15. Los $\phi(i)$ representan el tamaño de celda en la dirección i.

En la tabla 5.1.2.2 se presentan datos obtenidos a partir de la interpretación de los tres coeficientes anisotropía para la espuma Pe20. En las planchas 4, 5 y 6 el diámetro de celda mayor corresponde a la dirección z, mientras que en las planchas 7 y 8 es el correspondiente a la dirección y (normal al espesor en la dirección de la menor longitud del bloque).

La sección de la celda en la dirección normal a la del diámetro máximo gira 90° al pasar de la plancha 7 a la 8. En las planchas 4, 5 y 6 la relación de diámetros correspondientes a la sección normal a la dirección de máxima variación se mantiene constante.

La tabla 5.1.1.2.3 corresponde a la espuma Pe30. En las planchas 1, 2, 3 y 4, el diámetro de celda mayor es el de la dirección x, mientras que en las planchas 5 y 6 es el correspondiente a la dirección y, manteniéndose en estas dos planchas la relación de diámetros de la sección de la celda en la dirección normal a la del diámetro máximo constante. En las planchas exteriores del bloque, las 1 y 8 el diámetro de celda menor es el de la dirección z, presentando las celdas forma lenticular.



Pe20	Φ_{xy}	Φ_{xz}	Φ_{yz}	Resumen
Plancha 1	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(z) > \phi(x)$	$\phi(z) > \phi(y)$	$\phi(y) < \phi(x) < \phi(z)$
Plancha 2	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(x) = \phi(z)$	$\phi(z) > \phi(y)$	$\phi(x) = \phi(z) < \phi(y)$
Plancha 3	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(z) > \phi(x)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(x) < \phi(z) < \phi(y)$
Plancha 4	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(z) > \phi(x)$	$\phi(z) > \phi(y)$	$\phi(x) < \phi(y) < \phi(z)$
Plancha 5	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(z) > \phi(x)$	$\phi(z) > \phi(y)$	$\phi(x) < \phi(y) < \phi(z)$
Plancha 6	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(z) > \phi(x)$	$\phi(z) > \phi(y)$	$\phi(x) < \phi(y) < \phi(z)$
Plancha 7	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(z) < \phi(x) < \phi(y)$
Plancha 8	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(z) > \phi(x)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(x) < \phi(z) < \phi(y)$

Tabla 5.1.2.2: Datos correspondientes a la interpretación de los coeficientes de anisotropía para la espuma Pe20. Los $\phi(i)$ representan el tamaño de celda en la dirección i.

Pe30	Φ_{xy}	Φ_{xz}	Φ_{yz}	Resumen
Plancha 1	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(z) < \phi(y) < \phi(x)$
Plancha 2	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(z) > \phi(y)$	$\phi(y) < \phi(z) < \phi(x)$
Plancha 3	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(z) > \phi(y)$	$\phi(y) < \phi(z) < \phi(x)$
Plancha 4	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(z) > \phi(y)$	$\phi(y) < \phi(z) < \phi(x)$
Plancha 5	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(z) > \phi(x)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(x) < \phi(z) < \phi(y)$
Plancha 6	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(z) > \phi(x)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(x) < \phi(z) < \phi(y)$
Plancha 7	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(z) > \phi(x)$	$\phi(z) > \phi(y)$	$\phi(y) < \phi(x) < \phi(z)$
Plancha 8	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(z) < \phi(y) < \phi(x)$

Tabla 5.1.2.3: Datos correspondientes a la interpretación de los coeficientes de anisotropía para la espuma Pe30. Los $\phi(i)$ representan el tamaño de celda en la dirección i.



La tabla 5.1.2.4 corresponde a la espuma Pe40. Destacar que en las planchas exteriores del bloque, las 1 y 8 el diámetro de celda menor es el de la dirección z, presentando de nuevo las celdas, como en la espuma Pe30, una característica forma lenticular.

Pe40	Φ_{xy}	Φ_{xz}	Φ_{yz}	Resumen
Plancha 1	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(z) < \phi(y) < \phi(x)$
Plancha 2	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(z) > \phi(y)$	$\phi(y) < \phi(z) < \phi(x)$
Plancha 3	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(z) < \phi(x) < \phi(y)$
Plancha 4	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(z) > \phi(x)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(x) < \phi(z) < \phi(y)$
Plancha 5	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(z) > \phi(x)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(x) < \phi(z) < \phi(y)$
Plancha 6	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(z) > \phi(y)$	$\phi(y) < \phi(z) < \phi(x)$
Plancha 7	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(z) < \phi(x) < \phi(y)$
Plancha 8	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(z) < \phi(x) < \phi(y)$

Tabla 5.1.2.4: Datos correspondientes a la interpretación de los coeficientes de anisotropía para la espuma Pe40.

En las figuras 5.1.2.4, 5.1.2.5 y 5.1.2.6 se representan los coeficientes de anisotropía Φ_{ij} para las espumas estudiadas con base EVA, en función del número de plancha. Se observa en las dos últimas, como en el caso de las espumas con base PE, la oscilación del coeficiente de anisotropía en torno a la unidad.

El coeficiente Φ_{xz} indicado en la figura 5.1.2.4 es para la espuma Co30, $\Phi_{xz} > 1$ en todas las planchas y para la espuma Co20, $\Phi_{xz} \geq 1$, en todas las planchas menos en la número 8 que corresponde al exterior del bloque. Así, para estos dos tipos de espumas, salvo en la excepción mencionada, el diámetro correspondiente a la dirección z de las celdas es menor o igual que el medido en la dirección x.

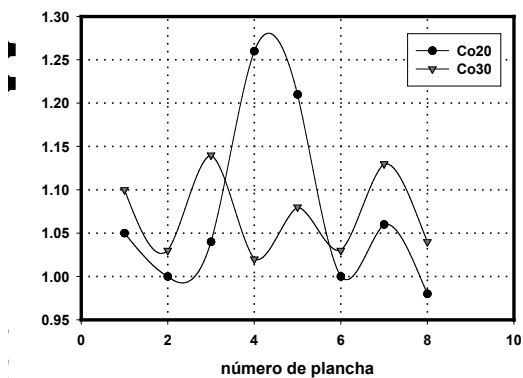


Figura 5.1.2.4: Coeficiente de anisotropía α_{xz} en función del número de plancha para las espumas con base Co.

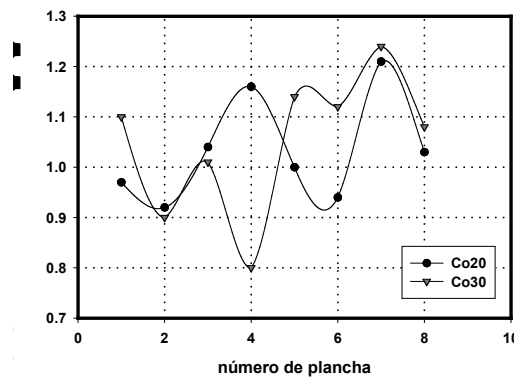


Figura 5.1.2.5: Coeficiente de anisotropía α_{yz} en función del número de plancha para las espumas con base Co.

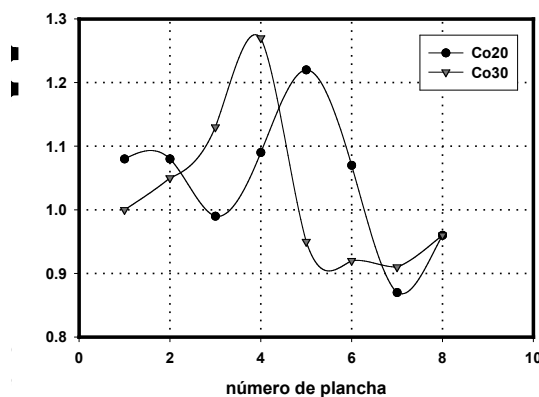


Figura 5.1.2.6: Coeficiente de anisotropía α_{xy} en función del número de plancha para las espumas con base Co.

En la tabla 5.1.2.5 se presentan datos obtenidos a partir de la interpretación de los tres coeficientes anisotropía para la espuma Co20. En las planchas 5 y 6 el diámetro de celda mayor corresponde a la dirección z, que es igual al medido en la dirección x, mientras que en las planchas 7 y 8 es el correspondiente a la dirección y. A grandes rasgos esto es similar a lo que ocurría en la espuma Pe20.

En la tabla 5.1.2.6 se tabulan los datos para la espuma Co30. Es notable la coincidencia casi absoluta de la relación cualitativa de diámetros de celda entre esta espuma y la Pe40, siendo los datos para las planchas 1, 2, 3, 7 y 8 prácticamente iguales. También existen importantes similitudes con el comportamiento de la espuma Pe30.



Todo lo anteriormente referido parece señalar al importante papel del grado de expansión en la orientación celular para las espumas estudiadas.

Co20	Φ_{xy}	Φ_{xz}	Φ_{yz}	Resumen
Plancha 1	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(z) > \phi(y)$	$\phi(y) < \phi(z) < \phi(x)$
Plancha 2	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(x) = \phi(z)$	$\phi(z) > \phi(y)$	$\phi(y) < \phi(z) = \phi(x)$
Plancha 3	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(z) < \phi(x) < \phi(y)$
Plancha 4	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(z) < \phi(y) < \phi(x)$
Plancha 5	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(y) = \phi(z)$	$\phi(y) < \phi(x) = \phi(z)$
Plancha 6	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(x) = \phi(z)$	$\phi(z) > \phi(y)$	$\phi(y) < \phi(x) = \phi(z)$
Plancha 7	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(z) < \phi(x) < \phi(y)$
Plancha 8	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(z) > \phi(x)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(x) < \phi(z) < \phi(y)$

Tabla 5.1.2.5: Datos correspondientes a la interpretación de los coeficientes de anisotropía para la espuma Co20.

Co30	Φ_{xy}	Φ_{xz}	Φ_{yz}	Resumen
Plancha 1	$\phi(x) = \phi(y)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(z) < \phi(y) = \phi(x)$
Plancha 2	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(z) > \phi(y)$	$\phi(y) < \phi(z) < \phi(x)$
Plancha 3	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(z) < \phi(y) < \phi(x)$
Plancha 4	$\phi(x) > \phi(y)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(z) > \phi(y)$	$\phi(y) < \phi(z) < \phi(x)$
Plancha 5	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(z) < \phi(x) < \phi(y)$
Plancha 6	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(z) < \phi(x) < \phi(y)$
Plancha 7	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(z) < \phi(x) < \phi(y)$
Plancha 8	$\phi(y) > \phi(x)$	$\phi(x) > \phi(z)$	$\phi(y) > \phi(z)$	$\phi(z) < \phi(x) < \phi(y)$

Tabla 5.1.2.6: Datos correspondientes a los coeficientes de anisotropía para la espuma Co30.



5.1.3 Distribución de Masa y Forma de las Celdas

La distribución de la masa en las celdas se estudió a través de la evaluación de dos parámetros: la fracción de masa en las aristas y el espesor de pared.

En las figuras 5.1.3.1 y 5.1.3.2 se representan la fracción de masa promedio contenida en las aristas, correspondiente a las espumas con base EVA y a las que tiene base PE, respectivamente. En la figura 5.1.3.2 se aprecia que la tendencia de este parámetro para las espumas estudiadas con base PE es a mantenerse relativamente constante, mostrando un pequeño aumento de f_s en función de la densidad, del orden de 7.35×10^{-4} unidades por cada (kg/m^3) de aumento en la densidad de las espumas.

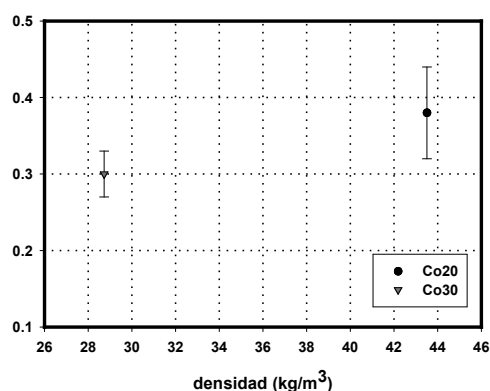


Figura 5.1.3.1: Fracción de masa en las aristas para las espumas Co.

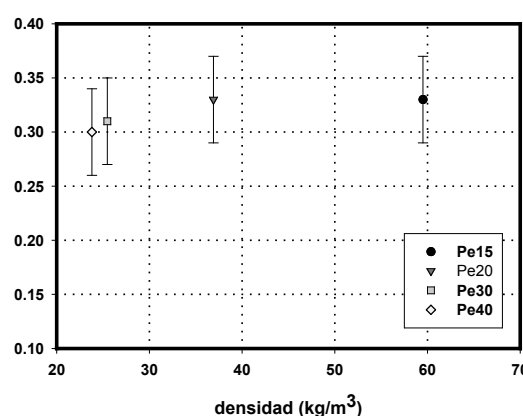


Figura 5.1.3.2: Fracción de masa en las aristas para las espumas Pe.

En la figura 5.1.3.1 se aprecia que la tendencia de la fracción de masa en las aristas, para las espumas estudiadas con base EVA es aumentar de forma muy moderada en función de la densidad, creciendo aproximadamente 5.41×10^{-3} por cada kg/m^3 de aumento en la densidad.

La determinación de la fracción de masa en las aristas f_s se realizó a través de un procedimiento propuesto por Kuhn [Kuhn et al, (1992)] que pasa por suponer que las celdas tiene forma de dodecaedros pentagonales.

Siguiendo este criterio, la masa contenida en caras y aristas se pueden calcular como:



$$m_a = \rho_s (2.8\Phi\phi_a^2 - 3.9\phi_a^3) \quad (5.1.3.1)$$

$$m_c = \rho_s (1.3\Phi^2 - 3.9\Phi\phi_a + 1.7\phi_a^2)\delta \quad (5.1.3.2)$$

Ecuaciones en las que ϕ_a corresponde al diámetro efectivo de la arista, Φ es el diámetro promedio de las celdas (tamaño de celda) δ el espesor de pared y ρ_s la densidad del polímero base.

De manera que las expresiones que definen la fracción de masa en las aristas f_s y la fracción de masa en las caras f_c resultan:

$$f_s = \frac{m_a}{m_a + m_c} \quad (5.1.3.3)$$

$$f_c = 1 - f_s \quad (5.1.3.4)$$

Insistimos en que la definición propuesta pasa por presuponer una geometría dada para las celdillas. La definición de estas dos magnitudes será revisada posteriormente y propondremos otra que no hace suposiciones sobre la geometría de la celda.

En las figuras 5.1.3.3 y 5.1.3.4 se presentan, respectivamente, el espesor de pared promedio correspondiente a las espumas con base EVA y a las que tiene base PE. En ambas figuras se aprecia la tendencia del tamaño de pared de las espumas estudiadas a aumentar linealmente a medida que aumenta la densidad. Cuantitativamente este aumento en las espumas con base PE es de $0.024\mu m$, y en las que tiene base EVA de $0.020\mu m$ por cada kg/m^3 de aumento en la densidad (reiteramos que los dos datos relativos a las espumas con base EVA deben ser tomados con cierta cautela). A partir del punto de corte de la recta que representa la regresión lineal tamaño de pared-densidad con el eje de tamaños de pared para densidad nula se ha calculado que el valor límite inferior del tamaño de pared, asociado a este proceso de producción, para los materiales con base PE es de $0.559\mu m$, mientras que para los materiales con base EVA corresponde a $0.516\mu m$.

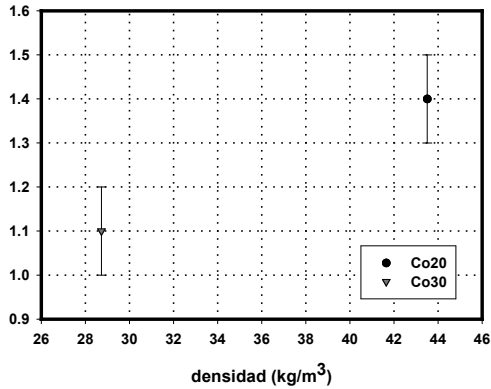


Figura 5.1.3.3: Espesor promedio de pared en función de la densidad para las espumas Co.

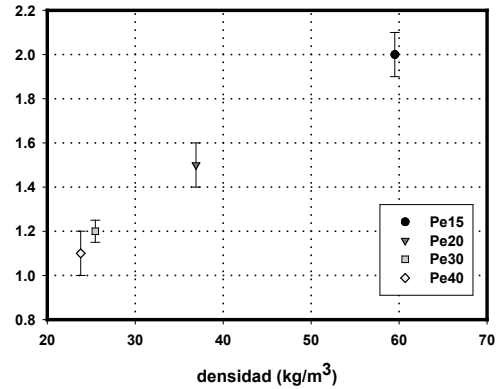


Figura 5.1.3.4: Espesor promedio de pared en función de la densidad para las espumas Pe.

En cuanto a la forma de las celdas, ya se apuntó al comienzo del capítulo que se utilizaría para su estudio la expresión (2.1.2):

$$\frac{\rho_f}{\rho_s} = \frac{C}{1-f_s} \left(\frac{\delta}{\phi} \right)$$

que relaciona la densidad relativa de la espuma (ρ_f/ρ_s) con f_s , fracción de masa en las aristas (“struts”), δ espesor de pared, ϕ tamaño promedio de celda, y C, constante dependiente la geometría de las celdas.

Aquí se hará una breve digresión para deducir la ecuación (2.1.2) y ver cómo surge C a partir de la geometría de la celda considerada y su dependencia con diferentes parámetros que describen ésta.

La densidad promedio de la espuma ρ_f se puede escribir como:

$$\rho_f = \frac{m_s}{V_{poliedro}} \tag{5.1.3.5}$$

Ecuación en la que m_s es la masa de polímero contenido en una celda y $V_{poliedro}$ el volumen de la misma (evidentemente aquí, de forma implícita, se considera una distribución de masa y una forma de celda homogéneas por simplificación, hipótesis que podrían ser revisadas posteriormente).

Resumiendo las distintas relaciones entre el diámetro efectivo de la celda (ϕ), el volumen de la celda ($V_{poliedro}$), la superficie total de la misma (A_{ST}) y la



longitud de la arista (a) [Gibson y Ashby, (1997)], [Rodríguez-Pérez, (1998)], [Almanza-Montero, (2000)] se tiene:

$$\phi = Ba \quad (5.1.3.6)$$

$$V_{\text{poliedro}} = Da^3 \quad (5.1.3.7)$$

$$A_{ST} = Aa^2 \quad (5.1.3.8)$$

donde A es una constante que relaciona la superficie total del poliedro considerado A_{ST} con su longitud de arista a .

B es una constante que relaciona el diámetro ϕ del poliedro considerado con su longitud de arista a .

D es una constante que relaciona el volumen V_{poliedro} del poliedro considerado con su longitud de arista a .

Por otra parte, la masa de polímero base contenida en cada celda se puede expresar como:

$$m_s = \frac{A_{ST}}{2} \delta \rho_s + f'_s m_s \quad (5.1.3.9)$$

Expresión en la que δ representa el espesor promedio de la pared celular, el factor 2 está asociado al hecho de que cada cara es compartida por 2 celdas, y en la que f'_s es la fracción de masa contenida en las aristas. En la definición de ésta última cantidad se debe considerar la conectividad de las caras, esto es, el número de caras que se unen en cada arista (3 en las espumas consideradas).

Reordenando términos en la expresión previa:

$$m_s (1 - f'_s) = \frac{A_{ST}}{2} \delta \rho_s \Rightarrow m_s = \frac{A_{ST}}{2(1 - f'_s)} \delta \rho_s \quad (5.1.3.10)$$

Sustituyendo (5.1.1.3.10) en (5.1.1.3.5) y utilizando las expresiones (5.1.3.8) y (5.1.3.7) se tiene:

$$\rho_f = \frac{Aa^2}{2Da^3(1 - f'_s)} \delta \rho_s \Rightarrow \rho_f = \frac{A}{2Da(1 - f'_s)} \delta \rho_s$$

Y por último, introduciendo en la expresión anterior el valor correspondiente a la relación entre el diámetro de la celda y la arista del poliedro dado por (5.1.3.6), se llega a:



$$\rho_f = \frac{AB}{2D\phi(1-f'_s)} \delta \rho_s$$

Y reordenando esta ecuación:

$$\frac{\rho_f}{\rho_s} (1-f'_s) \phi = \frac{AB}{2D} \delta$$

Obsérvese que haciendo $C = \frac{AB}{2D}$, se ha obtenido de nuevo la ecuación (2.1.2).

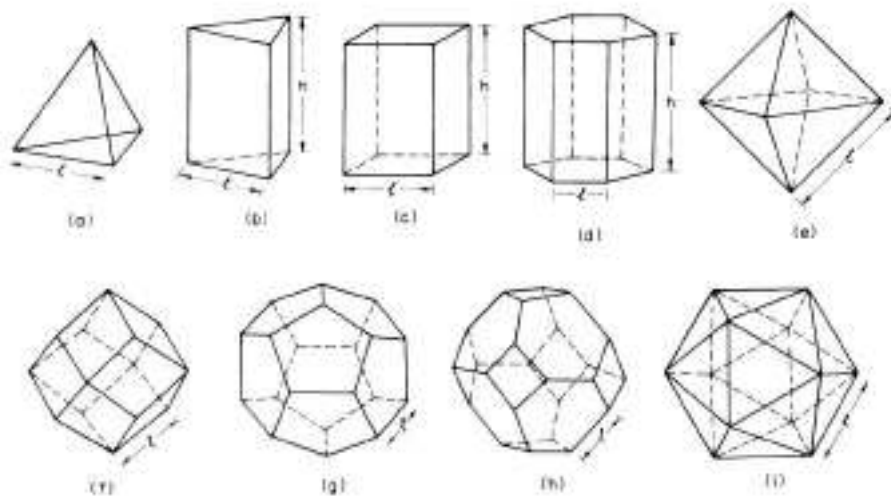


Figura 5.1.3.5: Diferentes aproximaciones poliédricas de celda: a) tetraedro, b) prisma triangular, c) prisma cuadrado, d) prisma pentagonal, e) octaedro, f) dodecaedro rómbico, g) dodecaedro pentagonal, h) tetrakaidecaedro, i) icosaedro [Gibson y Ashby, (1997)].

En la figura 5.1.3.5 y en la tabla 5.1.3.1 se recogen, diferentes formas poliédricas para aproximar la geometría celular, así como las constantes geométricas asociadas a cada una de ellas.



Poliedro	$V_{poliedro}$	A_{ST}	ϕ	C
Esfera	$4.188R^3$	$12.566R^2$	$2R$	3.141
Cubo	a^3	$6.000a^2$	a	3.000
Tetraedro	$0.188a^3$	$1.732a^2$	$0.408a$	3.001
Octaedro	$0.471a^3$	$3.464a^2$	$0.750a$	2.756
Dodecaedro Pentagonal	$7.663a^3$	$20.646a^2$	$1.114a$	3.460
Tetrakaidekaedro	$11.314a^3$	$26.785a^2$	$2.828a$	3.348
Icosaedro	$2.182a^3$	$8.660a^2$	$1.512a$	2.999

Tabla 5.1.3.1: Datos, para diferentes formas de celda, relativos a las distintas constantes A, B, C y D, que relacionan la forma de la celda con la densidad relativa de la espuma, la fracción de masa presente en las aristas, el diámetro promedio efectivo de las celdas y el espesor promedio de las paredes celulares.

Experimentalmente se evaluó la expresión (2.1.2) que da cuenta de la forma de las celdas de dos maneras diferentes.

En la primera de ellas (figura 5.1.3.6) se representó $\frac{\rho_f}{\rho_s}(1-f'_s)\phi$ frente a δ , siendo en este primer caso f'_s igual a f_s (no se tuvo en cuenta el factor asociado a la conectividad de las caras). En este caso se obtuvo una recta cuya pendiente era de 2.60 (la constante C buscada), una ordenada en el origen de 1.89 y un $r^2 = 0.9964$.

En la segunda se representó $\frac{\rho_f}{\rho_s}(1-f'_s)\phi$ frente a δ , siendo $f'_s = \frac{f_s}{3}$ (se tuvo en cuenta el factor asociado a la conectividad de las caras). La recta obtenida tenía una pendiente de 3.67 (constante C), una ordenada en el origen de 2.10 y un $r^2 = 0.9962$.

En las dos situaciones se observó que la ordenada en el origen de la recta obtenida era distinta del valor nulo predicho por la teoría. La única explicación de este hecho, que no pasa por una revisión de la expresión inicial, y que no afecta a la pendiente, esto es, a la forma de la celda es que al medir el tamaño de pared se comete un error por defecto. Como ya se apuntó, la hipótesis de homogeneidad de la sección normal de las paredes de celdas y de aristas es una aproximación ya que en las espumas estudiadas, la sección normal de las



aristas disminuye en la zona central de las mismas y aumenta cerca de los vértices. De forma similar, como se ilustra en la figura 5.1.1.3.7, la sección normal de las caras de las celdas disminuye en la zona central de las mismas y aumenta en las zonas cercanas a las aristas.

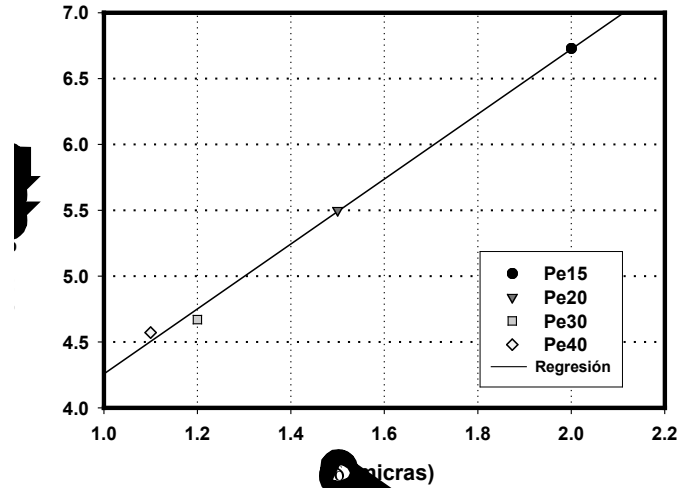


Figura 5.1.3.6: Gráfica en la que se representa $\frac{\rho_f}{\rho_s}(1-f_s)\phi$ frente a δ (tamaño de pared). La pendiente de la recta que se obtiene es C.

De esta manera, y según la hipótesis de corrección, la expresión (2.1.2) se convierte en:

$$\frac{\rho_f}{\rho_s}(1-f_s)\phi = C(\delta + \delta_0) \quad (5.1.3.11)$$

En el primer caso anteriormente descrito (no teniendo en cuenta el factor 3 de conectividad)

$$C\delta_0 = 1.89 \Rightarrow \delta_0 = \frac{1.89}{2.60} = 0.72\mu m$$

Mientras que en segundo caso (en el que tenemos en cuenta el factor de conectividad)

$$C\delta_0 = 2.10 \Rightarrow \delta_0 = \frac{2.10}{3.67} = 0.57\mu m$$

Esta disminución del error consecuencia de tener en cuenta el factor de conectividad de las caras, que de forma efectiva disminuye la fracción de masa presente en las aristas de cada celda, tiene su lógica, pues al disminuir f_s , aumenta la fracción de masa en las caras, incrementándose teóricamente δ .

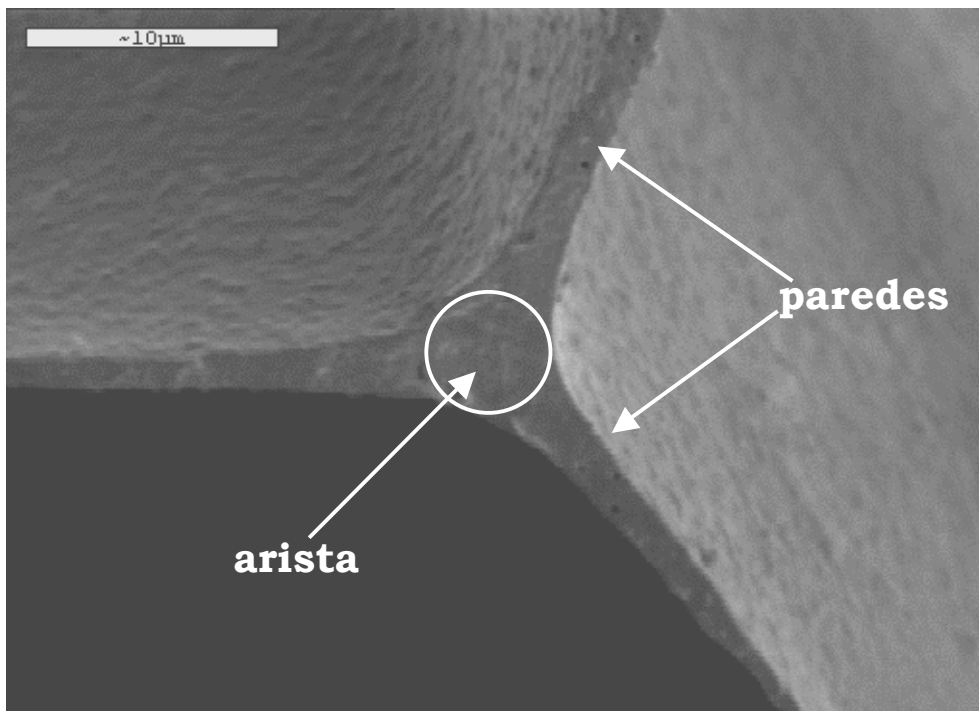


Figura 5.1.3.7: Micrografía correspondiente a una espuma Pe40, fracturada a baja temperatura, en la que se aprecia la variación de la sección de las caras, que aumenta en la proximidad de las aristas. También se observa que el número de caras que se reúnen en una arista es tres (conectividad de las caras), hecho característico, que se repite en todas las micrografías de las espumas estudiadas.

Este hecho, de ser cierto, supondría que estamos subestimando el tamaño de pared, con respecto al valor promedio en un 50% en el primer caso, y aproximadamente un 39% en el segundo.

En cuanto a la pendiente, diremos que en el primer caso se obtuvo una pendiente de 2.60 y en el segundo de 3.67. Los poliedros que tienen una constante C , cuyos valores más se acercan a los obtenidos experimentalmente son el octaedro y el dodecaedro pentagonal, respectivamente.

No podemos obviar el hecho de que el método de medida presentado se basa en una gran cantidad de determinaciones de parámetros de difícil medición. En la figura 5.1.3.8 se presentan los datos correspondientes al primer caso (no teniendo en cuenta la conectividad) y se presentan los errores en las magnitudes presentadas.

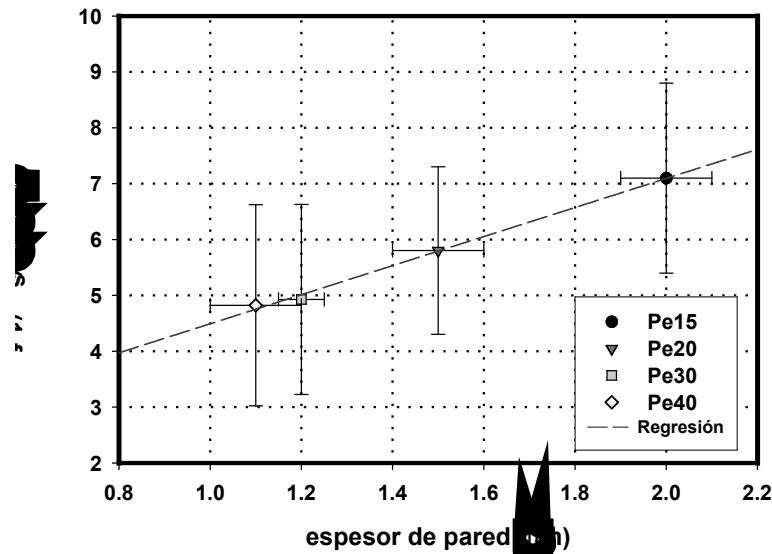


Figura 5.1.3.8: Gráfica en la que se representa $\frac{\rho_f}{\rho_s}(1-f_s)\phi$ frente a δ (tamaño de pared) con sus errores correspondientes.

Si bien existe una indeterminación acerca del valor de la pendiente de la curva, en todos los casos se ha probado que los datos se ajustan a la ecuación propuesta inicialmente. Este hecho es muy significativo ya que demuestra que todas las espumas analizadas tienen forma de celda comparable entre sí y que, por tanto, la forma de la celda puede considerarse una constante para este proceso de producción.

El anterior método para el cálculo de la fracción de masa en las aristas es el que aparece aceptado en la literatura, no obstante, a lo largo de nuestra investigación se propuso un método alternativo y sencillo de evaluación de f_s que no pasa por presuponer de forma arbitraria ninguna geometría definida para la celda. Veamos a continuación cómo se realiza este cálculo:

Partiendo de la expresión:

$$f_s = \frac{m_a}{m_a + m_c} \quad (5.1.3.12)$$

es elemental demostrar que, suponiendo en primera aproximación aristas cilíndricas y caras con un espesor constante:

$$f_s = \frac{(n\pi/3)(\phi_a/2)^2 a}{(n\pi/3)(\phi_a/2)^2 a + A_{ST}\delta} \quad (5.1.3.13)$$



Expresión en la que ϕ_a representa el diámetro de las aristas, δ el espesor de las caras, A_{ST} el área total de la celda, a la longitud de la arista y n el número de aristas del poliedro considerado. El factor 3 que aparece, tanto en el numerador como en el denominador está asociado a la conectividad de las caras (número de caras que se unen en cada arista), que es tres para este tipo de espumas

La fracción de masa en las caras sigue siendo: $f_c = 1 - f_s$

Utilizando los valores correspondientes a las medidas del diámetro de las aristas, tabuladas en 5.1.3.2 y las relaciones de la tabla 5.1.3.3 se recalculó la fracción de masa en las aristas (tabla 5.1.3.4), y $\frac{\rho_f}{\rho_s}(1 - f_s)\Phi$ (tabla 5.1.3.5).

Utilizando de nuevo la ecuación $\frac{\rho_f}{\rho_s}(1 - f_s)\Phi = C\delta$, se procedió a calcular de nuevo las constantes que dan cuenta de la forma de la celda (tabla 5.1.3.6)

$\phi_a [Pe15](m)$	$\phi_a [Pe20](m)$	$\phi_a [Pe30](m)$	$\phi_a [Pe40](m)$
$(7.75 \pm 0.43) \times 10^{-6}$	$(7.76 \pm 0.62) \times 10^{-6}$	$(7.66 \pm 0.65) \times 10^{-6}$	$(7.40 \pm 0.62) \times 10^{-6}$

Tabla 5.1.3.2: Datos correspondientes al diámetro efectivo de las aristas, ϕ_a , para las muestras con base PE

En la tabla 5.1.3.4 se observa que los valores de f_s determinados por este procedimiento son inferiores a los evaluados utilizando el propuesto en la literatura. Además, es interesante el buen acuerdo existente entre los valores de $C_{teorico}$ y C_{exp} para los poliedros de mayor número de caras (dodecaedros, tetrakaidekaedros e icosaedros), hecho que concuerda con la geometría real de los materiales estudiados, tal como se observa en las micrografías SEM.



<i>Poliedro</i>	a	$A_{ST}(a)$	$A_{ST}(\Phi)$	n
<i>Cubo</i>	Φ	$6.000a^2$	$6.000\Phi^2$	12
<i>Tetraedro</i>	$\Phi/0.408$	$1.732a^2$	$1.732(\Phi/0.408)^2$	6
<i>Octaedro</i>	$\Phi/0.750$	$3.464a^2$	$3.464(\Phi/0.75)^2$	12
<i>Dodecaedro Pentagonal</i>	$\Phi/1.114$	$20.646a^2$	$20.646(\Phi/1.114)^2$	30
<i>Tetrakaidekaedro</i>	$\Phi/2.828$	$26.785a^2$	$26.785(\Phi/2.828)^2$	36
<i>Icosaedro</i>	$\Phi/1.512$	$8.660a^2$	$8.660(\Phi/1.512)^2$	30

Tabla 5.1.3.3: Relaciones entre la longitud de la arista a , el área total A_{ST} , el diámetro Φ para diferentes tipos de poliedros. En la última columna, n representa el número de aristas para cada poliedro considerado.

<i>Poliedro</i>	<i>Pe15</i>	<i>Pe20</i>	<i>Pe30</i>	<i>Pe40</i>
<i>Cubo</i>	8.85×10^{-2}	8.94×10^{-2}	9.12×10^{-2}	9.02×10^{-2}
<i>Tetraedro</i>	6.42×10^{-2}	6.49×10^{-2}	6.62×10^{-2}	6.54×10^{-2}
<i>Octaedro</i>	1.12×10^{-1}	1.13×10^{-1}	1.15×10^{-1}	1.14×10^{-1}
<i>Dodecaedro</i>	7.28×10^{-2}	7.36×10^{-2}	7.51×10^{-2}	7.42×10^{-2}
<i>Tetrakaidekaedro</i>	1.56×10^{-1}	1.57×10^{-1}	1.60×10^{-1}	1.58×10^{-1}
<i>Icosaedro</i>	2.03×10^{-1}	2.05×10^{-1}	2.08×10^{-1}	2.06×10^{-1}

Tabla 5.1.3.4: Valores de la fracción de masa en las aristas f_s para las espumas con base polietileno estudiadas asociadas a diferentes geometrías de celda.



Poliedro	Pe15	Pe20	Pe30	Pe40
<i>Cubo</i>	9.35	7.90	6.48	6.26
<i>Tetraedro</i>	9.60	8.12	6.66	6.43
<i>Octaedro</i>	9.11	7.70	6.31	6.09
<i>Dodecaedro</i>	9.51	8.04	6.60	6.37
<i>Tetrakaidekaedro</i>	8.66	7.31	5.99	5.79
<i>Icosaedro</i>	8.18	6.90	5.65	5.46

Tabla 5.1.3.5: Valores de la expresión $\frac{\rho_f}{\rho_s}(1-f_s)\Phi$ calculados para las espumas con base polietileno estudiadas asociadas a diferentes geometrías de celda. Se tomó como valor para la densidad del polietileno, de baja densidad, sólido 910 Kg/m^3 .

<i>Poliedro</i>	$C_{\text{experimental}}$	C_{teorico}
<i>Tetraedro</i>	3.52	3.001
<i>Cubo</i>	3.61	3.000
<i>Octaedro</i>	3.44	2.756
<i>Dodecaedro Pentagonal</i>	3.57	3.46
<i>Tetrakaidekaedro</i>	3.27	3.348
<i>Icosaedro</i>	3.10	2.999

Tabla 5.1.3.6: Constantes características de la forma de la celda, obtenidas a partir de los datos experimentales y teóricas, para distintas geometrías.

Resumiendo los resultados fundamentales:

- i) A pesar de la dificultad que presenta este tipo de caracterización, los resultados obtenidos muestran que la forma de la celda es, en promedio, constante para todos los materiales con base polietileno estudiados. Este es un hecho fundamental a tener en cuenta en la interpretación del comportamiento mecánico del material como función de la densidad del mismo, ya que permite en nuestro estudio eliminar el efecto de la posible variación de la forma.



ii) A partir de un sencillo método propuesto para la medida de la fracción de masa en las aristas se determinó que la forma de la celda en las espumas con base polietileno es una mezcla de dodecaedros pentagonales, tetrakaidekaedros e icosaedros. No obstante, la evaluación inequívoca de la forma de la celda depende de un método más preciso de medida de f_s y δ , que probablemente involucra la medida de un mayor número de paredes y aristas y que además tenga en cuenta la no uniformidad de las mismas.

iii) El proceso del moldeo por compresión da lugar a bloques de espuma que se caracterizan por la variación, a lo largo de la dirección del espesor de los bloques de parámetros como la densidad, el tamaño de celda y los coeficientes de anisotropía.

Basándonos en las observaciones facilitadas por los técnicos responsables del proceso de producción de las espumas estudiadas, y en nuestras propias medidas sobre la variación de los parámetros celulares a lo largo de los bloques, proponemos como hipótesis más probable que el origen de estas variaciones está en la fase del proceso de fabricación en la cual el preexpandido acaba de espumar a presión atmosférica en un molde cerrado, viendo limitada su expansión en las zonas adyacentes a las paredes del molde. Así, en estas zonas se incrementa la densidad, se reduce el tamaño de celdilla y se produce una característica orientación de la sección principal de las celdillas en dirección paralela a la pared del molde. Esta tendencia de tipo general se ha observado que depende del grado de expansión de la espuma.

De nuevo, una demostración inequívoca de esta hipótesis pasaría por realizar estudios en los que se modificase del proceso de producción, analizando los efectos en la estructura final de las espumas.



5.2 Caracterización de la Matriz Polimérica.

5.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se señaló en el capítulo dedicado a las técnicas experimentales que en el caso de los polímeros, la termogravimetría es una técnica habitual para determinar su temperatura y cinética de descomposición, para medir al mismo tiempo las cantidades de materia volátil, aditivos, y/o cargas que contienen, etc.

El propósito de nuestro estudio fue cuantificar qué sustancias diferentes al polímero base (restos del agente espumante, de su descomposición, aditivos, ayudantes del proceso, y colorantes) estaban presentes en las espumas bajo estudio.

Para ello se caracterizaron ocho tipos de espumas, seis de las cuales tenían nominalmente como polímero base polietileno y dos de ellas EVA. Los materiales son designados con la notación empleada hasta ahora: Pe15, Pe20, Pe30, Pe40, Co20 y Co30. Además se amplió nuestro estudio a los materiales Pe20N y COPEX, dos materiales con base PE. Todas las probetas se extrajeron de la plancha central de las muestras, no realizándose esta vez el estudio en función del número de plancha.

Todos los ensayos termogravimétricos se efectuaron mediante un programa térmico entre 25°C y 800°C, a una velocidad constante de calentamiento de 20°C/min.

Se tomó como temperatura característica correspondiente a cada proceso de descomposición, la que se obtiene como promedio de tres temperaturas: en primer lugar la temperatura T_a , correspondiente al punto de corte de la tangente a la curva de TG tomada en la zona anterior a la descomposición con la tangente a la esta curva trazada en la zona de pérdida de masa; (en la figura 5.2.1.1 sería la temperatura correspondiente al punto de corte de las dos tangentes coloreadas en azul, que hemos denominado “onset 1”).

En segundo lugar la temperatura T_b correspondiente al punto de corte de la tangente a la curva de TG tomada en la descomposición con la tangente a esta



curva trazada en la zona posterior a la de pérdida de masa; (en la figura 5.2.1.1 temperatura correspondiente al punto de corte de las dos tangentes coloreadas en rojo, que hemos denominado “onset 2”).

En tercer lugar la temperatura T_c correspondiente al mínimo de la curva que representa la derivada de la masa respecto de la temperatura (dm/dT) en la zona de la pérdida de masa.

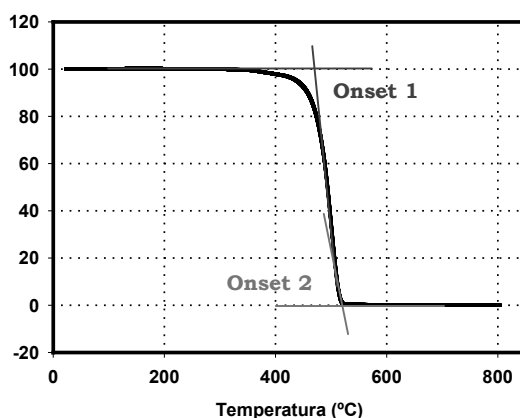


Figura 5.2.1.1: Curva de TG, realizada a una velocidad de calentamiento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, correspondiente a una espuma con base polietileno, no reticulado, de tipo COPEX, con una densidad $\rho = 35.59 \pm 0.40 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$.

De manera que se tomó como temperatura característica de cada proceso de pérdida de masa:

$$T = \frac{T_a + T_b + T_c}{3}$$

En todas las espumas estudiadas con base PE en las que se utilizó un agente espumante químico (azodicarbonamida) se observaron tres procesos principales de pérdida de masa, en torno a 200°C , a 285°C y a 490°C , respectivamente. En la espuma de tipo COPEX, en la que no se utilizó agente espumante químico para su producción sólo apareció el tercero de ellos.

En la figura 5.2.1.2 se representa un detalle del termograma correspondiente a una espuma con base polietileno Pe20N con una densidad de $\rho = 40.45 \pm 0.53 \text{Kg}/\text{m}^3$, en el que se aprecian los dos primeros procesos mencionados. El primero de ellos comienza a la temperatura correspondiente al “onset 1” y termina para aquella que corresponde al “onset 2”, mientras que



el comienzo y final del segundo proceso corresponde, respectivamente a las temperaturas de los “onset” 3 y 4.

En la figura 5.2.1.3 se representa la curva completa de TG correspondiente a la misma espuma, en la que se aprecia el tercer proceso. Además se puede observar a unos 600°C una pérdida de masa adicional que corresponde a la descomposición del contenido de negro de carbono presente en esta espuma, mediante el cambio de atmósfera inerte a atmósfera oxidante a 600°C. Esta pérdida para este tipo de espumas fue de $5.40 \pm 0.16\%$.

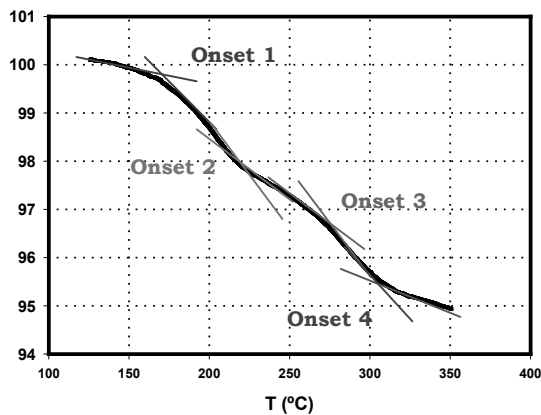


Figura 5.2.1.2: Detalle correspondiente a los dos primeros procesos de pérdida de masa correspondiente a una espuma Pe20N.

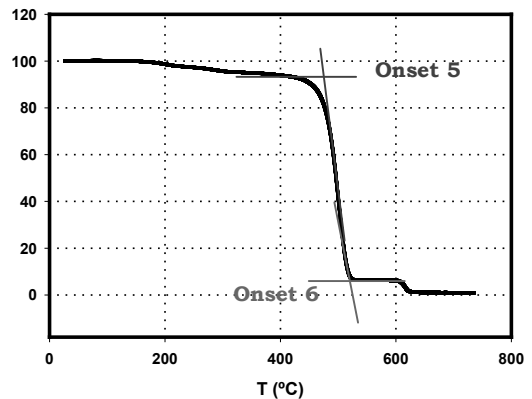


Figura 5.2.1.3: Curva de TG completa para una espuma Pe20N en la que se señala el tercer proceso de pérdida de masa y se aprecia, e unos 600°C la pérdida de masa correspondiente a la determinación del contenido en negro de carbono.

Los dos tipos de espumas con base EVA estudiadas, Co20 y Co30, presentaron además de los procesos de pérdida de masa citados para las espumas con base PE anteriores, otro en torno a 380°C.

En la figura 5.2.1.4 se representa la curva de TG correspondiente a una espuma Co20 con base EVA, en el se aprecia el proceso mencionado.

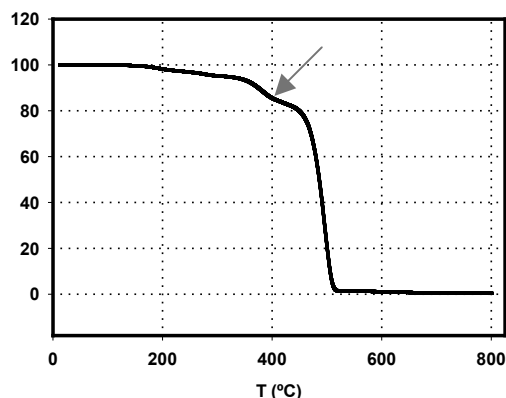


Figura 5.2.1.4: Curva de TG para una espuma Co20 en la que aparece a unos 380°C el proceso de pérdida de masa característico de las espumas con base EVA [Landete-Ruiz et al. (2002)].

En la tabla 5.2.1.1 se recoge un resumen de resultados para las temperaturas características de los tres procesos de pérdida de masa en las espumas con base PE estudiadas.

Material	$T_1(^{\circ}C)$	$T_2(^{\circ}C)$	$T_3(^{\circ}C)$
<i>Pe15</i>	203.6	285.2	502.2
<i>Pe20</i>	198.5	280.5	483.7
<i>Pe30</i>	202.4	306.5	497.6
<i>Pe40</i>	207.6	307.4	486.6
<i>Pe20N</i>	198.1	283.9	501.8
<i>COPEX</i>	-	-	492.1

Tabla 5.2.1.1: Resumen de resultados para las temperaturas características de los tres procesos de pérdida de masa en las espumas estudiadas con base polietileno.

La tabla 5.2.1.2 resume idénticos parámetros característicos para los cuatro procesos de pérdida de masa que acontecen en las espumas con base EVA estudiadas.



Material	$T_1 (^{\circ}C)$	$T_2 (^{\circ}C)$	$T_3 (^{\circ}C)$	$T_4 (^{\circ}C)$
Co20	191.4	278.8	377.7	495.1
Co30	193.2	303.0	384.7	482.7

Tabla 5.2.1.2: Resumen de resultados para las temperaturas características de los cuatro procesos de pérdida de masa en las espumas estudiadas con base EVA.

En la tabla 5.2.1.3 se presenta un resumen de resultados cuantitativos para las pérdidas de masa en los tres procesos característicos de las espumas con base PE estudiadas. Los resultados presentados se obtiene a partir del área de la curva que representa la derivada de la masa instantánea (normalizada a la masa inicial) frente a la temperatura.

$$A = \frac{100}{m_0} \times \int_{T_{inicial}}^{T_{final}} \frac{d[m(T)]}{dT} dT \quad (5.2.1.1)$$

Esta forma de evaluar, si bien no refleja cuantitativamente de forma precisa las pérdidas de masa correspondientes a cada proceso, tiene un grado de repetitividad aceptable y es bastante independiente del criterio del evaluador.

Material	$(\%)_1$	$(\%)_2$	$(\%)_3$
Pe15	2.69	2.28	91.43
Pe20	3.46	2.87	90.25
Pe30	4.34	5.47	88.31
Pe40	3.69	8.68	82.56
Pe20N	2.86	2.48	85.56
COPEX	-	-	98.99

Tabla 5.2.1.3: Resumen de resultados para las pérdidas de masas características de los tres procesos de pérdida de masa en las espumas estudiadas con base PE.

En los datos presentados en la tabla 5.2.1.3 es muy llamativo el hecho de que las diferentes caídas no sumen el 100% de la masa inicial. Esto es debido al hecho de que se evaluaron las pérdidas de masa estudiando el área del pico de la derivada de la masa instantánea correspondiente a cada proceso. La figura



5.2.1.5 representa la derivada de la curva de TG para una espuma Pe40 y en ella se presenta claramente el problema que intentamos evitar mediante este tipo de evaluación. El final del proceso 2 y el comienzo del proceso 3 se solapan en función de la temperatura, no quedando claro cuando termina el segundo y comienza el tercero.

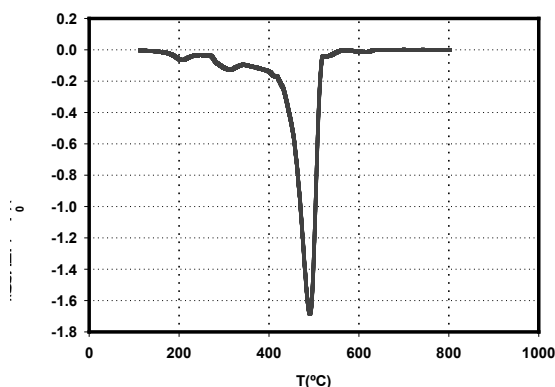


Figura 5.2.1.5: Derivada de la masa instantánea (en %) para una espuma con base polietileno Pe40 en la que se aprecia la superposición del final del proceso 2 de pérdida de masa (cuyo pico está en torno 350°C) y el comienzo del proceso 3 (pico a unos 450°C).

En la tabla 5.2.1.4 se presenta un resumen de resultados cuantitativos para las pérdidas de masa en los cuatro procesos que aparecen en las espumas con base EVA estudiadas. Los resultados presentados se corresponden de nuevo con el área de la curva que representa la derivada de la masa frente a la temperatura.

Material	(%) ₁	(%) ₂	(%) ₃	(%) ₄
Co20	2.53	2.11	11.27	82.27
Co30	2.66	5.22	15.26	76.29

Tabla 5.2.1.4: Resumen de resultados para las pérdidas de masas características de los cuatro procesos de pérdida de masa en las espumas estudiadas con base EVA.

En las figuras 5.2.1.6 y 5.2.1.7 se representan gráficamente las temperaturas características de los procesos de pérdida de masa que aparecen respectivamente en las espumas con base PE y EVA. No se observaron tendencias significativas como función de la densidad.

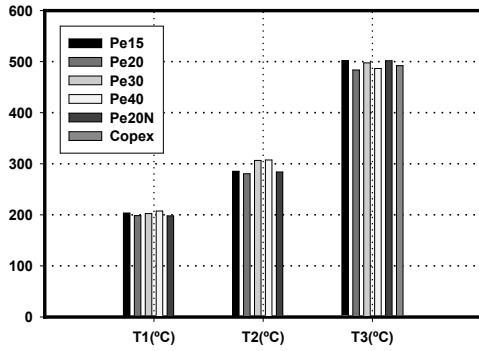


Figura 5.2.1.6: Temperaturas características, T1, T2 y T3 correspondientes a los tres procesos que aparecen en las espumas con base PE estudiadas.

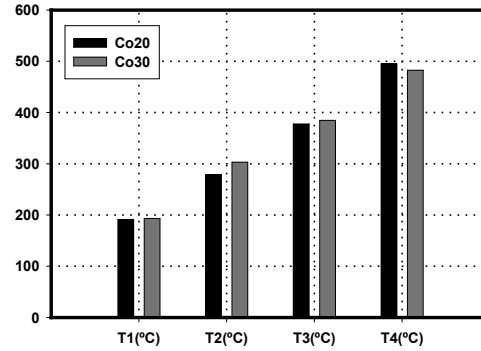


Figura 5.2.1.7: Temperaturas características, T1, T2, T3 y T4 correspondientes a los cuatro procesos que aparecen en las espumas con base EVA estudiadas.

Con respecto a los dos primeros fenómenos de pérdida de masa observados en todas las espumas salvo en la espuma de tipo COPEX, una serie de hechos señalan como responsables de los mismos a los restos de la descomposición del agente espumante:

- i) El primero de ellos es que estos dos procesos están presentes en todas las espumas, tanto con base PE como en aquellas con base EVA en las que se utilizó como agente espumante químico la azodicarbonamida.
- ii) Tanto la temperatura de comienzo del primer proceso como la correspondiente al segundo proceso aparecen en las curvas de TG correspondientes a este agente espumante sin presencia de activadores (figura 5.2.1.8).
- iii) Finalmente, la evolución característica de los porcentajes de pérdida de masa correspondiente a estos dos procesos con la densidad, así como el análisis cuantitativo de los productos presentes en la formulación de las espumas estudiadas.

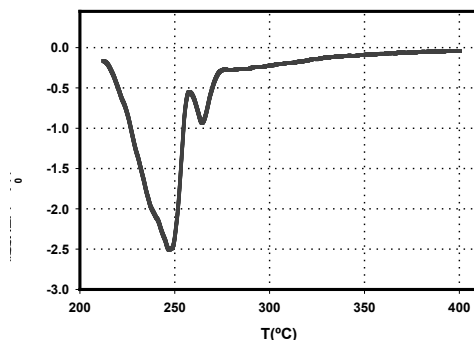


Figura 5.2.1.8: Detalle de la curva que representa la derivada normalizada, en tanto por ciento, de la curva de TG de la azodicarbonamida en la zona correspondiente a la de las dos primeras pérdidas de masa para un ensayo termogravimétrico con una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Las temperaturas correspondientes a los dos mínimos locales de la curva corresponden a temperaturas de 247°C y 265°C, respectivamente.

Las figuras 5.2.1.10 y 5.2.1.11 son distintas representaciones del contenido en polietileno en las espumas con base PE y del contenido en polietileno y acetato de vinilo en las espumas con base EVA.

Para el cálculo del porcentaje en Polietileno, en el primer caso, se evaluó la pérdida de masa que aparece en el termograma en tercer lugar, cuya temperatura corresponde con la descomposición del mismo [[Bockhorn et al. C, (1999)], mientras que en el segundo caso corresponde con la cuarta pérdida de masa. El contenido en acetato de vinilo para las espumas con base EVA se evaluó a través de la cuarta pérdida de masa en las curvas de TG [Landete-Ruiz et al. (2002)] (figura 5.2.1.9).

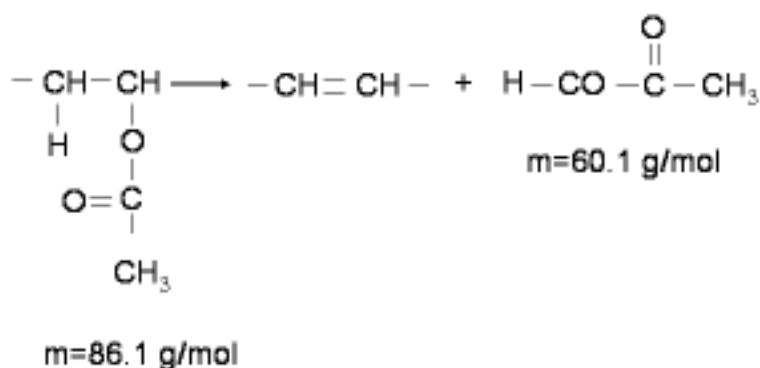


Figura 5.2.1.9: Reacción de descomposición térmica de los grupos de acetato de vinilo (AV) para las espumas con base EVA. El contenido en AV en % para estas espumas se puede calcular a partir de la valoración de la cantidad de ácido acético (AA) generado a través de un

factor de corrección como $\%AV = \%AA \frac{86.1}{60.1}$ [Landete-Ruiz et al. (2002)].



Es destacable el hecho de que el contenido en polietileno, tanto para las espumas con base polietileno, como en aquellas con base EVA decrece a medida que disminuye la densidad, siendo esta disminución notable en las espumas con base PE. Este hecho está asociado a la presencia de restos de la descomposición del agente espumante, cuya suma aumenta con la densidad. Se trata de una característica inherente a este proceso de producción en el que para reducir la densidad de la espuma (con el mismo porcentaje de entrecruzamiento) se aumenta de forma no lineal el contenido de agente espumante en la mezcla [Khunniteekool et al. (1994)]

Según los ensayos de TGA, los copolímeros EVA utilizados en la fabricación de las espumas Co20 y Co30 no presentaron la misma cantidad de acetato de vinilo.

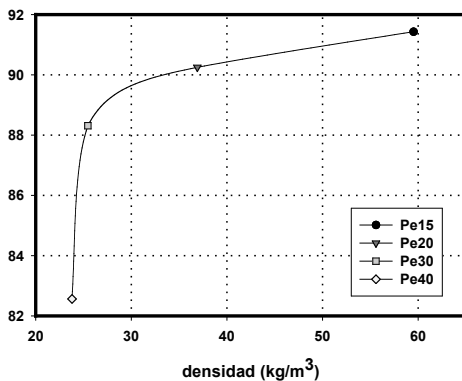


Figura 5.2.1.10: Contenido en tanto por ciento de Pe en las espumas estudiadas con base PE, calculado a partir de las curvas de TG.

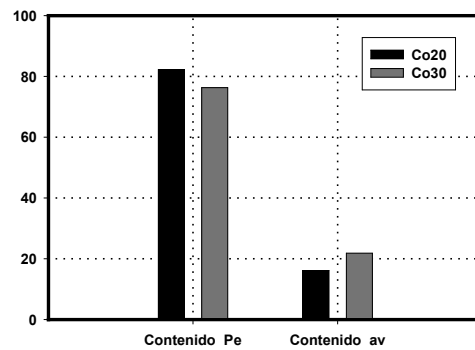


Figura 5.2.1.11: Contenido en tanto por ciento de Polietileno y de acetato de vinilo en las espumas estudiadas con base EVA, calculado a partir de las curvas de TG.

Como conclusiones finales más significativas señalaremos que:

- i) La cantidad de productos de la descomposición del agente espumante aumenta a medida que disminuye la densidad.
- ii) La cantidad relativa de polímero base presente en una masa dada de las espumas con base PE se incrementa a medida que aumenta la densidad, hecho éste que debe ser tenido en cuenta en la determinación de la cristalinidad y en la posible interpretación de las propiedades físicas de estos materiales.



5.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

A través de los ensayos de DSC se estimó el punto de fusión de las probetas bajo estudio tomando valores en el mínimo de la curva de entalpía vs. temperatura, en el primer y tercer segmentos del ensayo (calentamientos). En estas experiencias se calcula asimismo el índice de cristalinidad, comparando la entalpía de fusión de la probeta con la correspondiente al mismo material, 100% cristalino. Como ya se apuntó, en el caso del polietileno totalmente cristalino este valor es 288 J/g [Wunderlich, (1976)]. Debido a la presencia de cargas, aditivos, o restos de la descomposición del agente espumante, es necesaria una corrección para el valor de la masa del polímero que se utiliza en la determinación de la cristalinidad. Esta corrección se basará en considerar los valores del contenido de aditivos y residuos, distintos al polímero base que obtuvimos a través del estudio de las curvas termogravimétricas.

Reiteramos que en todos los ensayos se utilizó un programa de temperatura dividido en tres segmentos:

Primer segmento: Calentamiento entre $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. Las probetas se mantuvieron a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 minutos, tiempo suficiente para el borrado de la historia térmica [Rodríguez-Pérez, (1998)].

Segundo segmento: Tras el segmento de borrado de la historia térmica, se enfrió entre $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, produciéndose una recristalización.

Tercer segmento: Después del segmento de cristalización, se realizó un segundo ciclo de calentamiento entre $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$.

Se tomó una probeta por plancha para cada bloque de espuma, de manera que los resultados que se presentan corresponden al promedio obtenido del análisis de todas las planchas en las que se dividió el material.

En las figuras 5.2.2.1 y 5.2.2.2 se representan, respectivamente, las temperaturas de fusión y cristalinidades calculadas para el primer y segundo ciclo de calentamiento correspondientes a espumas con base PE.



En la primera figura, si bien se observan pequeñas diferencias en la temperatura de fusión en el primer ciclo de calentamiento, éstas desaparecen en el segundo ciclo, una vez borrada la historia térmica. Este comportamiento es característico de la utilización de polietileno del mismo grado en la producción industrial de todas las muestras caracterizadas.

El índice de cristalinidad de los materiales estudiados aumenta ligeramente al disminuir la densidad en la serie Pe15, Pe20, Pe30, para caer de forma notable al pasar al material Pe40, tanto en el primer como en el segundo ciclo de calentamiento.

La cristalinidad “anómala” de la espuma menos densa se observa tanto en el primer calentamiento, como después del borrado de la historia térmica. Este hecho sugiere que la baja cristalinidad del material pudiera deberse a características propias del producto y no tanto al ciclo térmico que sufre durante el proceso de producción. Así, en primer lugar, la elevada cantidad de residuos (>15% en peso) y en segundo término, las delgadas paredes celulares (de aproximadamente 1 micra) podrían dificultar el proceso de cristalización del material durante su enfriamiento dando lugar a un material menos ordenado.

Las otras tres espumas presentaron cristalinidades muy similares entre sí, lo que parece indicar un proceso de cristalización análogo para estos materiales.

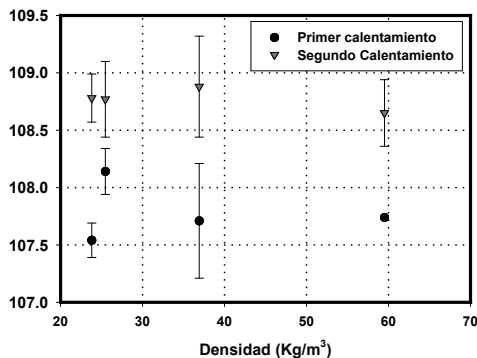


Figura 5.2.2.1: Temperaturas de fusión calculadas en el pico de fusión correspondiente al primer y segundo ciclo de calentamiento, respectivamente, para las espumas con base PE.

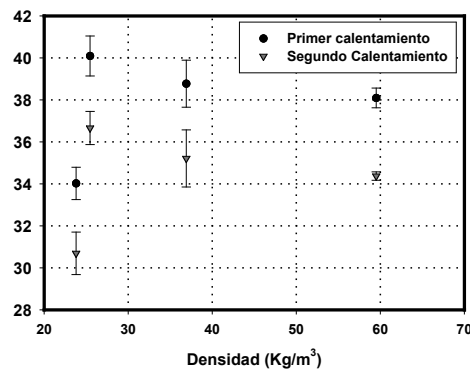


Figura 5.2.2.2: Índice de cristalinidad de las espumas con base PE estudiadas correspondientes al primer y segundo ciclo de calentamiento.



En las figuras 5.2.2.3 y 5.2.2.4 se representan, respectivamente, las temperaturas de fusión y cristalinidades calculadas para el primer y segundo ciclo de calentamiento que corresponden a las espumas con base EVA estudiadas.

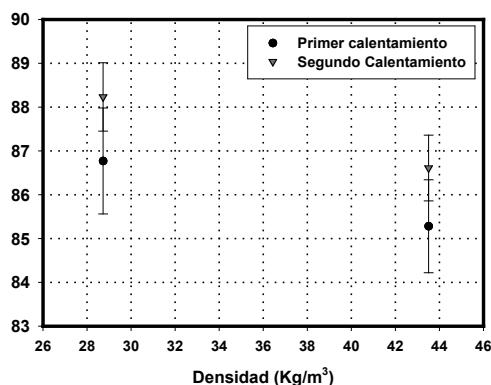


Figura 5.2.2.3: Temperaturas de fusión calculadas en el pico de fusión correspondiente al primer y segundo ciclo de calentamiento, respectivamente, para las espumas con base EVA.

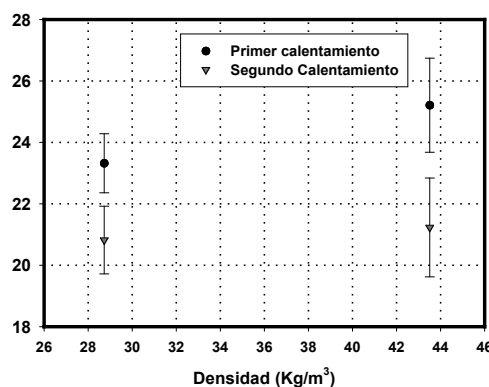


Figura 5.2.2.4: Índice de cristalinidad de las espumas con base EVA correspondientes al primer y segundo ciclo de calentamiento.

La temperatura de fusión de la espuma Co30 es, tanto en el primer ciclo de calentamiento como en el segundo, unos dos grados Celsius mayor. Esta variación de la temperatura de fusión con la densidad en las espumas con base EVA no parece ser causada por los factores anteriormente descritos que enmascaran las medidas, ya que aparecen tanto antes como después del borrado de la historia térmica. Tampoco parece estar asociada esta diferencia a la variación en la cristalinidad del polímero base, pues ésta es constante en el segundo ciclo de calentamiento. De manera que la variación de temperaturas de fusión parece estar asociada a diferencias en el grado del polímero base.

Aquí tenemos que destacar que los datos de contenido en acetato de vinilo obtenidos mediante la termogravimetría parecían indicar un mayor contenido de AV para la espuma Co30, lo que reduciría la cristalinidad para esta espuma, pero que también reduciría su temperatura de fusión. Esto no es lo que hemos observado en las curvas de DSC. La hipótesis más razonable para explicar esta contradicción es, como ya vimos en el apartado de termogravimetría, que los procesos de pérdida de masa, que hemos llamado 3



y 4, están superpuestos y el final de uno y el comienzo del otro se solapan dando lugar a una evaluación inexacta del contenido en AV.

Lo que sí que podemos afirmar es que los grados de los polímeros base usados en la producción de las espumas Co20 y Co30 son diferentes.

En las figura 5.2.2.5 y 5.2.2.6 se ilustra respectivamente el índice de cristalinidad y la temperatura de cristalización para las espumas con base PE obtenidas a partir de los datos correspondientes al ciclo de enfriamiento de las curvas de DSC. Las tendencias observadas son análogas a las que aparecen en los ciclos de calentamiento y su explicación sería similar.

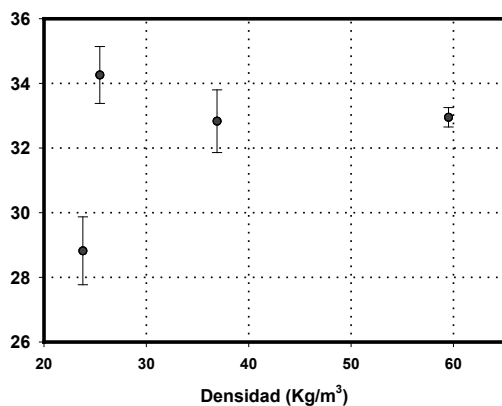


Figura 5.2.2.5: Índice de cristalinidad de las espumas con base Pe estudiadas, calculada a partir de los datos del ciclo de enfriamiento.

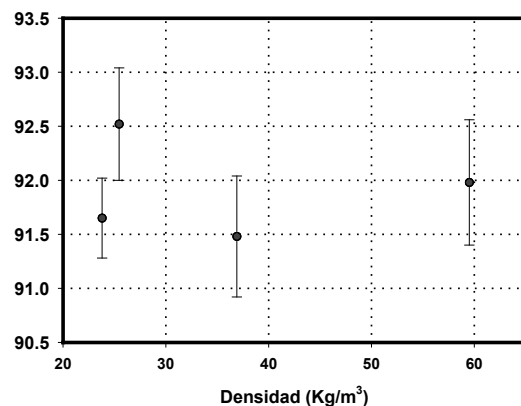


Figura 5.2.2.6: Temperatura de cristalización de las espumas con base Pe estudiadas en el ciclo de enfriamiento.

Se estudió también mediante calorimetría diferencial de barrido el agente espumante (azodicarbonamida). En la figura 5.2.2.7 se presenta una curva de DSC para este compuesto, esta vez realizada con un programa diferente de temperaturas, calentando entre 25°C y 350°C a 10°C/minuto y utilizando una masa de probeta de tan solo 1 mg, para evitar problemas asociados a la gran capacidad de generación de gas en su descomposición.

En la citada curva se pueden observar, en primer lugar un pequeño pico, asociado con la presencia de polietileno, típica de los grados de la azodicarbonamida que se usan con éste polímero base, para mejorar la mezcla. En segundo lugar aparece el pico correspondiente a la descomposición de los aditivos presentes en el agente espumante, citados en un capítulo anterior, que alteran la temperatura y la cinética de la descomposición de forma característica en los diferentes grados de la azodicarbonamida. En tercer lugar aparece el pico correspondiente a la descomposición, fuertemente



exotérmica del agente espumante. En cuarto lugar un pico endotérmico que hemos asociado a la combinación de la fusión de los restos de uracilo (temperatura de fusión 240°C [Park (1991)]) y la descomposición de los restos de biurea (temperatura de descomposición 240°C [Park (1991)]). En quinto lugar un amplio pico endotérmico que probablemente esté asociado con la fusión de algunos de los restos sólidos que existen en pequeña proporción. Y finalmente en sexto lugar aparece un pico exotérmico que puede corresponder a la descomposición del ácido isocianúrico (temperatura de descomposición 350°C [Park (1991)]).

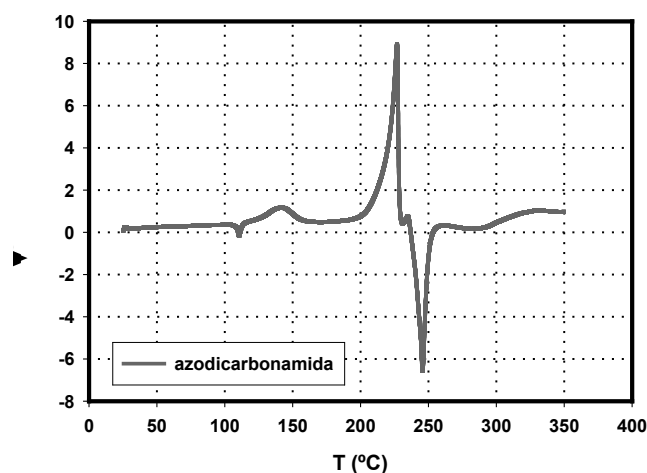


Figura 5.2.2.7: Curva de DSC correspondiente al agente espumante utilizado en el proceso de producción de las espumas estudiadas. En este caso se realizó el ensayo aumentando la temperatura desde 25°C hasta 350°C a 10°C/min..

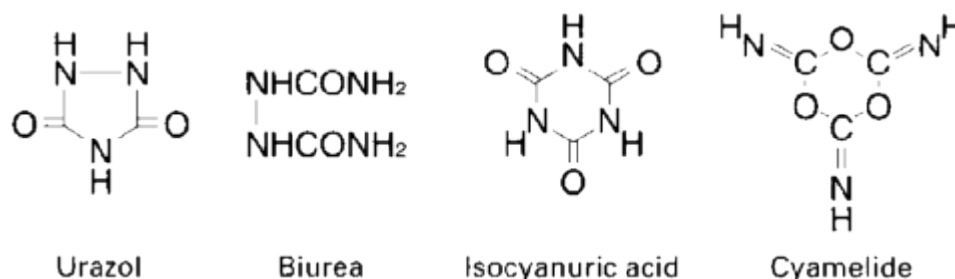


Figura 5.2.2.8: Sustancias sólidas (64% del total de la cantidad de agente espumante) que se obtienen a partir de la descomposición térmica de la azodicarbonamida. Su proporción en los restos corresponde respectivamente a porcentajes del 36%, 24%, 15% y 7% [Otsuka Ch. Co. Ltd. (2002)], [Park (1991)].

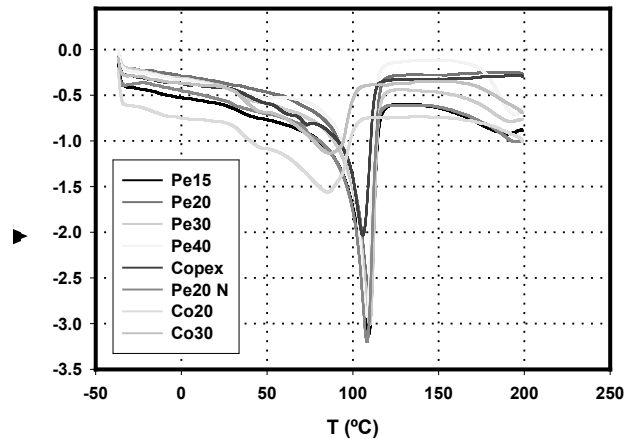


Figura 5.2.2.9: Curva de DSC correspondiente al primer ciclo de calentamiento para todas las espumas estudiadas.

En la figura 5.2.2.9 se ha recogido la parte de la curva de DSC correspondiente al primer calentamiento para las espumas estudiadas. En ella se aprecia, en torno a 50°C, en todas las espumas consideradas, el característico hombro de envejecimiento físico, que desaparece en el segundo ciclo de calentamiento.

Este fenómeno está asociado a un realineamiento de las cadenas que promueve el crecimiento selectivo de cristales de cierto tamaño en una cristalización secundaria. Puede tener orígenes diversos, habiéndose demostrado que es de tipo térmico en el caso de nuestras espumas.

Como conclusiones finales, señalaremos:

- i) El polietileno utilizado en todas las espumas, presenta temperaturas de fusión similares. Hecho que indica que todas las espumas de PE se fabricaron utilizando el mismo grado de polietileno.
- ii) Las espumas con base EVA presentaron variaciones en los puntos de fusión atribuibles a diferencias en los polímeros base utilizados.
- iii) El índice de cristalinidad, calculado en el primer o en el segundo ciclos de calentamiento, en las muestras con base PE estudiadas aumenta en la serie PE15, Pe20, Pe30, para caer de forma notable en la espuma de tipo Pe40.
- iv) El índice de cristalinidad, calculado en el segundo ciclo de calentamiento, en las dos espumas con base EVA estudiadas Co20 y Co30, es aproximadamente constante.



- v) Todas las muestras analizadas presentaban en las curvas de DSC correspondientes al primer ciclo de calentamiento el característico hombro de envejecimiento situado entre 40°C y 50°C.

Por último señalar que el estudio combinado mediante TGA y DSC ha permitido dilucidar la complicada y heterogénea estructura que presenta la matriz polimérica de estas espumas, que a pesar de estar formada por un solo componente principal (PE o EVA) presenta restos de otros componentes en proporciones considerables (superiores al 10% en varios casos), fruto del proceso industrial de producción. Un ejemplo interesante del efecto de esta presencia son los resultados de DSC en los que la cantidad de residuos es importante y es un hecho que debe tenerse en cuenta para interpretar adecuadamente los termogramas.



6.1 Procedimiento Experimental

El propósito de los ensayos de fluencia en compresión es medir la deformación, en función del tiempo, de una probeta sometida a una carga compresiva constante. Como ya se señaló en la revisión bibliográfica, correspondiente a la fluencia en espumas poliméricas, los métodos experimentales son sencillos y las dificultades generales que presentan están relacionadas, por una parte, con la gran cantidad de tiempo que se invierte en su realización y por otra con la interpretación de los resultados. Además, como ya se mencionó, este tema presenta aspectos, tanto experimentales como teóricos que no han sido estudiados hasta la fecha de forma sistemática.

En este apartado, ampliamos el estudio de los materiales ya tratados a los materiales Pe20N y Copex. Esta extensión es debida a su relevancia en las aplicaciones que involucran prolongados esfuerzos compresivos, como es el caso del embalaje.

En la tabla 6.1.1 se presenta un resumen de datos que corresponden a la densidad aparente, superficie y espesor de las probetas utilizadas en los ensayos de caracterización.

La geometría de todas las probetas fue la de un prisma recto con base cuadrada, siendo cubos en el caso de los materiales Pe20N y Copex.

La elección de la geometría, superficie y espesor de la probeta vino condicionada por una serie de hechos experimentales que resumidamente se enumeran a continuación:

- i) El espesor original de los bloques de los diferentes materiales.
- ii) El intervalo de medida de los sensores de posición (LVDT's) en el banco de fluencia.
- iii) El rango de esfuerzos estáticos necesarios para que se verificasen las hipótesis teóricas, que serán presentadas en un apartado posterior.
- iv) La posibilidad de que existiese una relación entre el tamaño de probeta y la velocidad de deformación para los materiales estudiados



en este tipo de ensayos, en las mismas condiciones de esfuerzo y geometría de probeta.

Para la elección de la geometría de las muestras y los esfuerzos de fluencia, así como para verificar la estabilidad a largo plazo de la electrónica del equipo, se llevaron a cabo un importante número de ensayos preliminares sobre los materiales anteriormente citados.

<i>Material</i>	$\rho(\text{kg}/\text{m}^3)$	<i>Seccion</i> (m^2)	<i>espesor</i> (m)
<i>Pe15</i>	60.08 ± 2.07	0.0016	0.03
<i>Pe20</i>	34.91 ± 0.43	0.0016	0.03
<i>Pe30</i>	26.87 ± 0.36	0.0016	0.03
<i>Pe40</i>	22.03 ± 0.21	0.0016	0.03
<i>Pe20N</i>	40.45 ± 0.53	0.0025	0.05
<i>Copex</i>	35.59 ± 0.40	0.0025	0.05
<i>Co20</i>	40.43 ± 0.51	0.0016	0.03
<i>Co30</i>	24.86 ± 0.40	0.0016	0.03

Tabla 6.1.1: Densidades aparentes de las muestras y tamaños de probeta, correspondientes a los materiales cuya respuesta se caracterizó en fluencia compresiva.

Además, en la tabla 6.1.1 se presentan datos de densidad “aparente” para los materiales caracterizados, ligeramente diferentes a los valores expuestos en el capítulo 5 para la misma familia de materiales. Recordamos que los datos de densidad que se presentaron en ese capítulo correspondían al promedio de densidades en función del número de plancha en que se dividía cada bloque y que el método usado para la caracterización se basó en el principio de Arquímedes, mientras que el caso que nos ocupa la determinación de la densidad se basa en el cociente entre la masa de la probeta y su volumen, con la corrección debida al empuje que experimenta en el seno del aire. Este método alternativo para la determinación de la densidad vino determinado por dos factores:

- i) El primero de ellos, que en el primer caso (método basado en el principio de Arquímedes), la determinación de la densidad es un método necesariamente destructivo.
- ii) El segundo factor era que nuestro estudio intentaba determinar si la respuesta mecánica del material estaba relacionada con la densidad



aparente del mismo, más que con la evolución de la densidad a través del espesor del bloque.

El número de datos para la determinación de la densidad promedio aparente de cada material, osciló entre el valor mínimo de 35 muestras para el material Pe20 y el de 317 muestras para el material Pe20N.

En la tabla 6.1.2 se presentan los valores de esfuerzo estático a los que sometimos a las espumas para su caracterización en fluencia compresiva. En este punto son aplicables también los factores condicionantes que se señalaron para la elección de la geometría de las probetas.

Material	$\sigma_{s,1}$ (kPa)	$\sigma_{s,2}$ (kPa)	$\sigma_{s,3}$ (kPa)	$\sigma_{s,4}$ (kPa)	$\sigma_{s,5}$ (kPa)
Pe15	117.07	104.92	91.83	85.66	79.48
Pe20	104.57	92.42	60.58	48.16	-
Pe30	60.825	48.674	41.83	35.66	29.481
Pe40	73.325	61.174	48.08	41.94	35.712
Pe20N	73.45	65.82	57.61	53.74	49.86
Copex	46.928	39.151	30.771	26.822	-
Co20	60.825	48.674	41.83	35.66	29.481
Co30	73.325	61.174	48.08	41.91	35.712

Tabla 6.1.2: Esfuerzos estáticos compresivos utilizados para la caracterización de cada material en las distintas series de ensayos de fluencia.

Se eligió como duración de cada ensayo un período de 7 días, tiempo que se comprobó suficiente, a los esfuerzos estáticos de fluencia escogidos, para la caracterización del conjunto de los materiales estudiados en las condiciones marcadas por el modelo expuesto en el siguiente apartado.

Partiendo de los datos “crudos”, (tensión en voltios entre -10V y 10V), correspondientes a una serie temporal de medidas del transductor de posición, para cada uno de los cinco puestos de medida, se obtiene mediante la recta de calibración tensión-desplazamiento para cada LVDT el espesor instantáneo de cada probeta. A partir de éste dato, conocido el espesor inicial de la probeta, se determina la deformación unitaria de la misma en función del tiempo.



6.2 Modelo de Interpretación

Cuando se comprime uniaxialmente una espuma de celda cerrada, la carga aplicada es soportada en parte por la estructura celular, esto es, por el polímero base, y por otra parte por el gas encerrado en las celdas (en concreto por la sobrepresión originada en el interior de las celdas, que equilibra parte del esfuerzo mecánico aplicado), de manera que, en primera aproximación se puede escribir [Gibson y Ashby, (1997)]:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_g \quad (6.2.1)$$

Expresión en la que σ_0 representa la contribución del polímero base y σ_g la de la compresión del gas contenido en las celdas.

Si el esfuerzo aplicado es mayor que el esfuerzo de colapso de la espuma considerada, despreciando el coeficiente de Poisson y suponiendo que el gas se comprime de forma isoterma, entonces se obtiene la siguiente relación [Rusch, (1970)], [Mills y Gilchrist (1997)], [Mills, (2003)], [Clutton y Rice, (1991)], [Mills y Rodríguez-Pérez, (2001)]:

$$\sigma = \sigma_c + \frac{P_0 \varepsilon}{1 - \varepsilon - \rho_f / \rho_s} \quad (6.2.2)$$

donde σ es el esfuerzo de fluencia aplicado, σ_c el esfuerzo de colapso de la espuma bajo estudio (algunos autores lo llaman esfuerzo de fluencia), P_0 la presión efectiva del gas en el interior de las celdas, ε la deformación unitaria y (ρ_f / ρ_s) la densidad relativa de la espuma (densidad de la espuma dividida entre la densidad del polímero base).

De manera que si representamos el esfuerzo de fluencia aplicado (σ) frente a

$\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon - \rho_f / \rho_s}$, obtendremos, según esta teoría, una recta cuya pendiente representa la presión efectiva del gas contenido en el interior de las celdas y cuya ordenada en el origen representa el esfuerzo de colapso σ_c para la espuma estudiada.

Debido al importante peso que ha jugado este modelo en nuestra investigación, tanto en los ensayos de fluencia compresiva como en los de



compresión a baja velocidad, se propuso una revisión del origen de esta ecuación, de manera que se evidenciaran cuáles son las hipótesis de partida del modelo así como sus limitaciones.

Definiendo, en compresión, la deformación axial como:

$$\frac{L_0 - L_f}{L_0} = \varepsilon_a \quad (6.2.3)$$

y la deformación lateral:

$$\frac{h_f - h_0}{h_0} = \varepsilon_L \quad (6.2.4)$$

el coeficiente de Poisson admite la siguiente expresión:

$$\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_a} = \nu \quad (6.2.5)$$

En nuestro caso:

$$\frac{z_0 - z_f}{z_0} = \varepsilon_z \quad \frac{x_f - x_0}{x_0} = \varepsilon_x \quad \frac{y_f - y_0}{y_0} = \varepsilon_y \quad (6.2.6)$$

de manera que:

$$x_f = x_0 (\varepsilon_x + 1)$$

$$y_f = y_0 (\varepsilon_y + 1)$$

Entonces:

$$x_f y_f = x_0 y_0 (\varepsilon_x + 1)(\varepsilon_y + 1) = x_0 y_0 (\varepsilon_z \nu + 1)^2$$

$$(\varepsilon_z \nu + 1)^2 \approx 1 + 2\varepsilon_z \nu$$

Recordando que:

$$z_f = z_0 (1 - \varepsilon_z)$$

obtenemos la siguiente expresión aproximada para el volumen final (V_f) de una probeta paralelepípedica, comprimida axialmente:

$$x_f y_f z_f = x_0 y_0 z_0 (1 - \varepsilon_z)(1 + 2\varepsilon_z \nu) \approx x_0 y_0 z_0 (1 + 2\varepsilon_z \nu - \varepsilon_z)$$

luego:

$$x_f y_f z_f \approx x_0 y_0 z_0 [1 - \varepsilon_z (1 - 2\nu)]$$



Llamando a partir de ahora ε a ε_z , tenemos que el volumen final de la probeta deformada admite la siguiente expresión en función del volumen inicial de la misma (V_0), de la deformación axial (ε) y el coeficiente de Poisson (ν):

$$V_f = V_0 [1 - \varepsilon (1 - 2\nu)] \quad (6.2.7)$$

En primera aproximación, que será revisada posteriormente, y despreciando el coeficiente de Poisson:

$$\frac{V_p}{V_p^0} = 1 - \varepsilon \quad (6.2.8)$$

donde el subíndice p se refiere a la probeta y el superíndice 0 se lee como inicial.

En (2.1.4) se demostró que la relación inicial entre el gas contenido en la probeta y el volumen de la misma viene dada por:

$$V_{gas}^0 = V_p^0 (1 - \rho_f / \rho_s) \quad (6.2.9)$$

Y por lo tanto, utilizando la relación (6.2.8) se alcanzará esta misma relación cuando la probeta se comprime:

$$V_{gas}^{final} = V_p^0 (1 - \rho_f / \rho_s) (1 - \varepsilon)$$

luego:

$$V_{gas}^{final} \approx V_p^0 (1 - \varepsilon - \rho_f / \rho_s) \quad (6.2.10)$$

y si aproximamos:

$$P V_{gas}^{final} = P_0 V_{gas}^0 \quad (\text{ley de Boyle})$$

se llega a:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{V_{gas}^0}{V_{gas}^{final}} = \frac{1 - \rho_f / \rho_s}{1 - \varepsilon - \rho_f / \rho_s} \quad (6.2.11)$$

Ahora la sobrepresión $P' = P - P_0$ será:

$$P' = P_0 \left(\frac{1 - \rho_f / \rho_s}{1 - \varepsilon - \rho_f / \rho_s} - 1 \right) = \frac{P_0 \varepsilon}{1 - \varepsilon - \rho_f / \rho_s} \quad (6.2.12)$$



Si quisiéramos obtener una solución sin despreciar el coeficiente de Poisson, no tenemos más que, en la ecuación (6.2.7), sustituir ε por $\varepsilon' = \varepsilon(1 - 2\nu)$, de manera que la sobrepresión se puede escribir como:

$$P' = P - P_0 = \frac{P_0 \varepsilon (1 - 2\nu)}{1 - \varepsilon (1 - 2\nu) - \rho_f / \rho_s}$$

Por último, señalar que la contribución del gas encerrado en las celdas al módulo en compresión se puede describir, respectivamente, como [Gibson y Ashby, (1997)]:

$$E_{gas}^* = \left(\frac{dP'}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon \rightarrow 0} = \frac{P_0}{1 - \rho_f / \rho_s}$$

O bien, si no despreciamos el coeficiente de Poisson:

$$E_{gas}^* = \left(\frac{dP'}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon \rightarrow 0} = \frac{P_0 (1 - 2\nu)}{1 - \rho_f / \rho_s}$$

6.3 Esfuerzo de Colapso, Presión Efectiva y Difusión vs. Tiempo

6.3.1 Construcción de las Isócronas Esfuerzo-Deformación.

El modelo descrito en el apartado precedente predice una relación lineal, en la zona post-colapso, entre el esfuerzo de fluencia aplicado y una cantidad que depende, en primera aproximación, de la deformación axial unitaria y de la densidad relativa de la espuma. Además la aplicación de esta relación nos permite estimar la presión efectiva del gas en el interior de las celdillas y su evolución con el tiempo, a través del valor de la pendiente de la recta obtenida en los ensayos de fluencia compresiva.

Para ello necesitamos construir las rectas que representan el esfuerzo de fluencia aplicado (σ_f) frente a $\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon - \rho_f / \rho_s}$, para diferentes valores del tiempo.

Llamaremos a estas rectas (en el caso de que lo sean) isócronas esfuerzo-deformación, bien entendido que estrictamente hablando no se corresponden con éstas, sino con las isócronas esfuerzo de fluencia-deformación “volumétrica”.



Para precisar esta última denominación recordemos que según la ecuación (6.2.11)

$$\frac{V_{gas}^0}{V_{gas}^{final}} - 1 = \frac{V_{gas}^0 - V_{gas}^{final}}{V_{gas}^{final}} = \frac{\epsilon}{1 - \epsilon - \rho_f / \rho_s}$$

donde ϵ representa la deformación que hemos llamado axial (según la dirección del eje de compresión). Se trata de una expresión que relaciona la variación de volumen que sufre el gas durante la compresión con el volumen final de éste.

En la figura 6.3.1 se representa la deformación unitaria, en función del tiempo, para varios ensayos de fluencia correspondientes a diversos esfuerzos sobre una espuma Pe20N. En estas curvas se pueden apreciar dos zonas claramente diferenciadas; en la primera, la pendiente de la tangente a la curva disminuye, mientras que en la segunda parte de la curva su valor se mantiene aproximadamente constante.

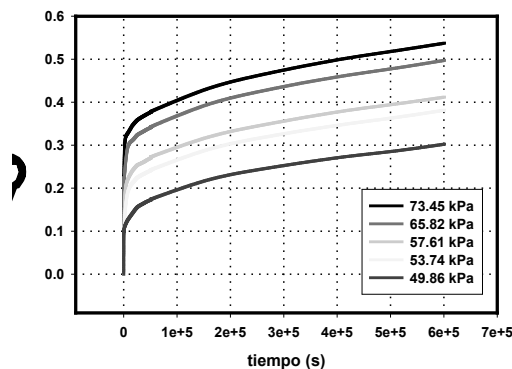


Figura 6.3.1.1: Deformación unitaria en función del tiempo para cinco ensayos de fluencia en compresión, de una semana de duración cada uno, para diferentes esfuerzos, sobre probetas cúbicas de 50 mm de lado, de espuma Pe20N con densidad $40.45 \pm 0.53 \text{ kg/m}^3$.

Para construir las isócronas esfuerzo-deformación, se parte de los datos relativos a la deformación unitaria ϵ , obtenidos en los ensayos de fluencia en compresión y de la densidad relativa de la espuma $R = \rho_f / \rho_s$, donde se tomó como densidad del polietileno de baja densidad sólido $\rho_s (LDPE) = 910 \text{ kg/m}^3$ y como densidad de la plancha sólida de copolímero de etileno y acetato de



vinilo $\rho_s (EVA) = 918 \text{ kg/m}^3$. A partir de estos datos se forma el cociente

$$\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon - \rho_f / \rho_s}.$$

En las representaciones se sitúa en ordenadas el esfuerzo de fluencia

$\sigma_f = \frac{\text{fuerza}}{A}$ (donde A es la sección de la probeta), y en abscisas el cociente

$$\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon - \rho_f / \rho_s},$$

calculado para el mismo tiempo (isócronas), correspondiente a cada esfuerzo de fluencia

De esta forma, se obtuvieron las isócronas esfuerzo-deformación para todos los materiales estudiados (Pe15, Pe20, Pe30, Pe40, Copex, Pe20N, Co20 y Co30).

En las figuras 6.3.1.2, 6.3.1.3 y 6.3.1.4 se presentan estas curvas para las espumas Pe20N, Pe15 y Pe40. En ellas se pueden apreciar todas las tendencias generales que aparecieron en el resto de materiales, que resumiremos a continuación:

- i) La pendiente de las rectas obtenidas, representativa de la presión efectiva en el interior de las celdas, disminuye para isócronas correspondientes a tiempos crecientes.
- ii) El esfuerzo de colapso (ordenada en el origen de las rectas obtenidas) es constante con el tiempo de fluencia, para los materiales Pe15, y PE20N (los más densos), mientras que, como se verá posteriormente, aumenta de forma lineal con el logaritmo neperiano del tiempo de fluencia, para las espumas Pe20, Pe30, Pe40, presentando una evolución temporal aún más compleja en el caso de las espumas Copex, Co20 y Co30.

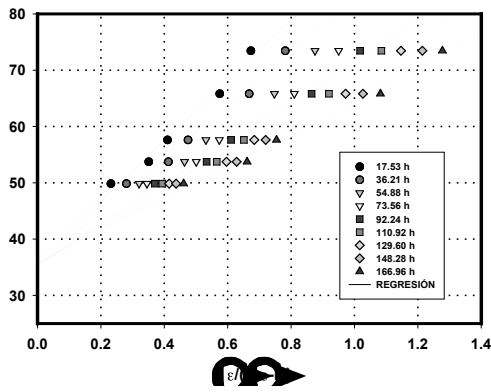


Figura 6.3.1.2: Isócronas esfuerzo-deformación construidas para ensayos de fluencia compresiva de una semana de duración, utilizando probetas cúbicas de 50 mm de lado, de la espuma Pe20N (densidad $40.45 \pm 0.53 \text{ kg/m}^3$).

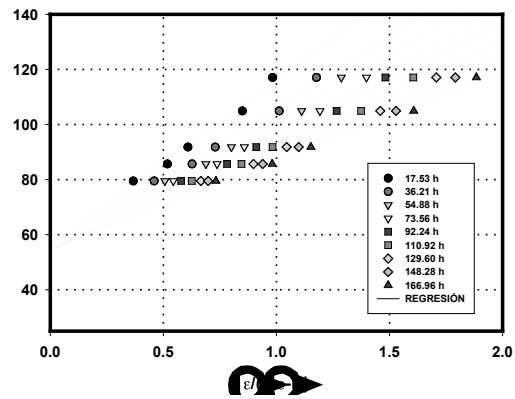


Figura 6.3.1.3: Isócronas esfuerzo-deformación para ensayos de fluencia compresiva de una semana de duración, utilizando probetas con forma de prismas rectos con sección cuadrada de 40 mm de lado, y 30 mm de espesor, para una muestra Pe15 (densidad $60.08 \pm 2.07 \text{ kg/m}^3$).

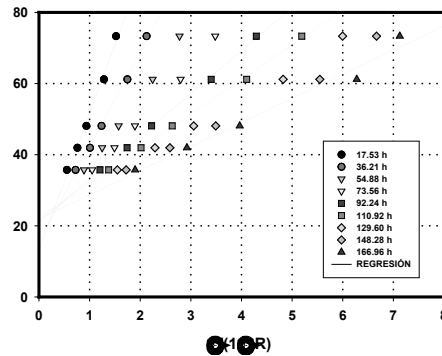


Figura 6.3.1.4: Isócronas esfuerzo-deformación para ensayos de fluencia compresiva de una semana de duración, utilizando probetas con forma de prismas rectos con sección cuadrada de 40 mm de lado, y 30 mm de espesor, para una muestra Pe40 (densidad $22.03 \pm 0.21 \text{ kg/m}^3$).

En los siguientes apartados se sumarán los resultados experimentales relativos a los esfuerzos de colapso y variación de la presión efectiva para los materiales estudiados.



6.3.2 Esfuerzo de Colapso.

Recordemos que el esfuerzo de colapso está relacionado, según el modelo que se utilizó, con la parte del esfuerzo soportado por el polímero base (aristas y paredes) y, como su propio nombre indica, su extrapolación a tiempo de fluencia nulo marca el punto a partir del cual las celdillas colapsan debido al pandeo de aristas y paredes. El colapso es progresivo y va necesariamente acoplado al comportamiento del gas en el interior de las celdas. En cierta medida, el esfuerzo de colapso es en las espumas, lo que el límite elástico para otros materiales.

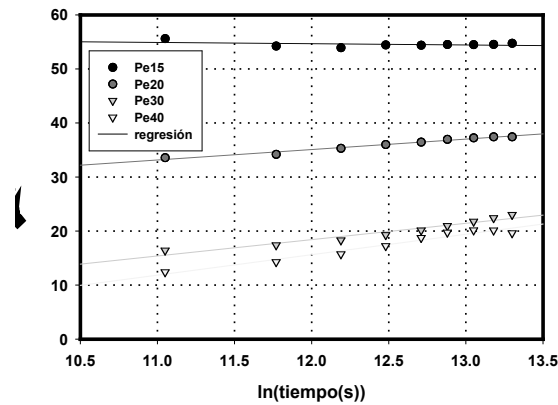


Figura 6.3.2.1: Resumen de esfuerzos de colapso para los materiales Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40.

En la figura 6.3.2.1 se muestra, en una gráfica semilogarítmica, la evolución de los esfuerzos de colapso en función del tiempo, para los materiales Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40. En esta figura se aprecia claramente el hecho anteriormente señalado del aumento del esfuerzo de colapso respecto del tiempo, para los tres últimos materiales (los menos densos). También se observa la clara dependencia del esfuerzo de colapso respecto de la densidad, de forma que, los mayores esfuerzos de colapso corresponden a las espumas más densas.

En las figuras 6.3.2.2 y 6.3.2.3 se ilustran los valores de esfuerzo de colapso para las dos espumas con base EVA estudiadas. Los datos correspondientes han sido obtenidos a partir del modelo anterior para ensayos en los que los



esfuerzos compresivos de fluencia corresponden a los presentados en la tabla 6.1.2.

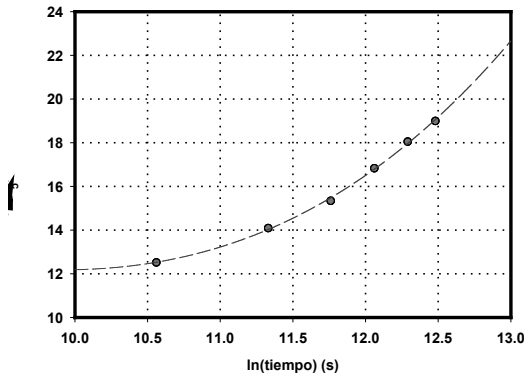


Figura 6.3.2.2: Esfuerzos de colapso para diferentes tiempos de fluencia correspondientes a la espuma Co20.

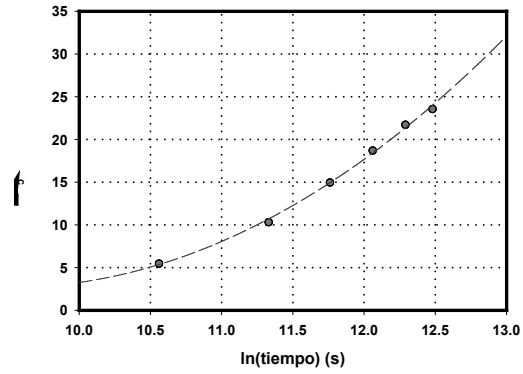


Figura 6.3.2.3: Esfuerzos de colapso para diferentes tiempos de fluencia correspondientes a la espuma Co30.

Los esfuerzos de colapso para estas dos espumas aumentan con la densidad, para un idéntico tiempo de fluencia. No obstante, en este caso el esfuerzo de colapso no aumenta linealmente con el logaritmo del tiempo, sino que, las espumas del tipo Co20 parecen cumplir una ley del tipo: $\sqrt[3]{\sigma_c} \propto \ln(t)$, mientras que para las espumas Co30 es $\sqrt{\sigma_c} \propto \ln(t)$.

En la figura 6.3.2.4 aparecen los valores del esfuerzo de colapso correspondientes a las ocho espumas estudiadas, para un tiempo de fluencia fijo de aproximadamente 11 horas. Los valores de este parámetro para las espumas Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40 pueden ser ajustados a una ecuación del tipo $\sigma = \sigma_0 + a\rho + b\rho^2$ (figura 6.3.2.5) donde σ_0, a, b son constantes y ρ corresponde a la densidad de la espuma.

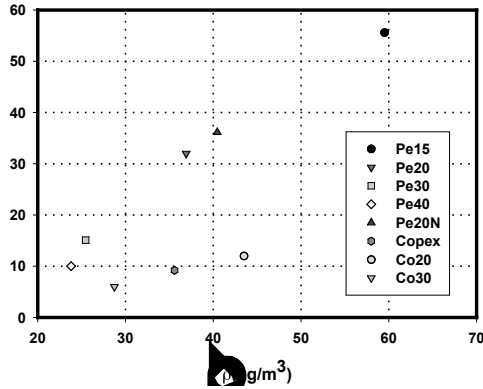


Figura 6.3.2.4: Esfuerzos de colapso correspondientes a las espumas estudiadas para un tiempo de fluencia de fluencia de 11.14 horas.

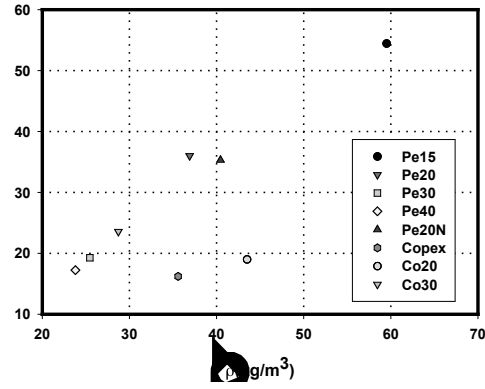


Figura 6.3.2.5: Esfuerzos de colapso correspondientes a las espumas estudiadas para un tiempo de fluencia de fluencia de 3.04 días.

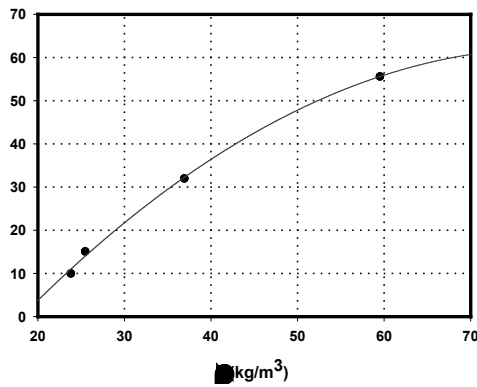


Figura 6.3.2.6: Valores de los esfuerzos de colapso para las espumas Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40 correspondientes a un tiempo de fluencia de fluencia de 11 horas.

$$\sigma = \sigma_0 + a\rho + b\rho^2$$

$$\sigma_0 = -42.1278kPa,$$

$$a = 2.6223 \frac{kPa}{kg/m^3}, b = -0.0165 \frac{kPa}{(kg/m^3)^2}.$$

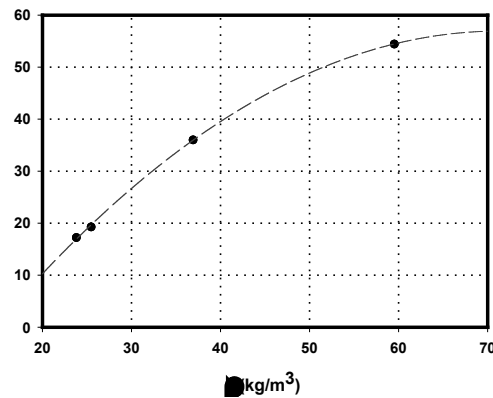


Figura 6.3.2.7: Valores de los esfuerzos de colapso para las espumas Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40 correspondientes a un tiempo de fluencia de fluencia de 3.04 días:

$$\sigma = \sigma_0 + a\rho + b\rho^2$$

$$\sigma_0 = -33.185kPa, a = 2.526 \frac{kPa}{kg/m^3}, b = -0.0177 \frac{kPa}{(kg/m^3)^2}.$$

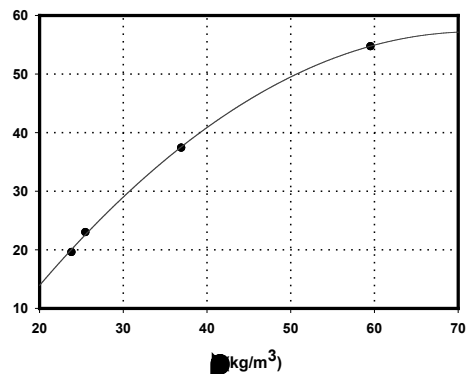


Figura 6.3.2.8: Valores de los esfuerzos de colapso para las espumas Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40 correspondientes a un tiempo de fluencia de 6.91 días. $\sigma = \sigma_0 + a\rho + b\rho^2$

$$\sigma_0 = -25.9060 \text{ kPa}, \quad a = 2.3125 \frac{\text{kPa}}{\text{kg/m}^3}, \quad b = -0.0161 \frac{\text{kPa}}{(\text{kg/m}^3)^2}.$$

Por otra parte, en la figura 6.3.2.4 se observa que la espuma de tipo Copex presenta, para un tiempo fijo dado, valores del esfuerzo de colapso mucho menores que los previstos para espumas con base PE con densidad similar. Este hecho puede tener dos causas: la primera es el hecho de que este tipo de espumas no presenten entrecruzamiento, y la segunda es la diferente estructura celular de estos materiales con tamaños de celda del orden del milímetro, ligeramente alargados en dirección perpendicular a la de ensayo. Un estudio del posible peso en la disminución del esfuerzo de colapso de estas dos causas pasaría por el estudio de la misma espuma con diferentes grados de entrecruzamiento.

Con respecto a las espumas con base EVA se observó un hecho singular, ilustrado en la figura 6.3.2.5, y es que debido a que los valores del esfuerzo de colapso no son constantes en función del tiempo y evolucionan de forma diferente (como ya se apuntó); a partir de ciertos tiempos de fluencia en compresión se invierte la tendencia observada en el resto de espumas estudiadas, de mayor esfuerzo de colapso para mayor densidad (para un mismo tipo de espumas).

Se estudiaron, en función del tiempo, los valores de la diferencia entre los esfuerzos de colapso para las espumas Co20 y Co30 (figura 6.3.2.9), observándose que esta diferencia es una función lineal del logaritmo del tiempo (figura 6.3.2.10).

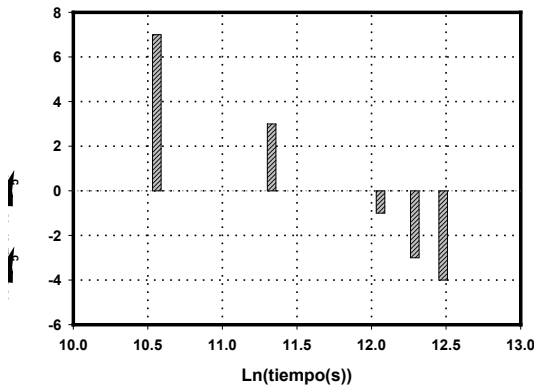


Figura 6.3.2.9: Valores para la diferencia entre los esfuerzos de colapso en kPa para las espumas Co20 y Co30 en función del logaritmo del tiempo de fluencia.

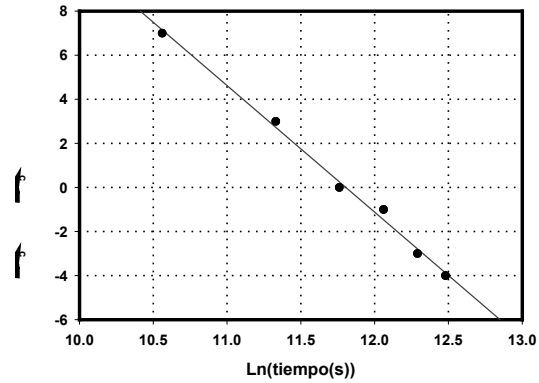


Figura 6.3.2.10: Ajuste lineal correspondiente a la diferencia entre los esfuerzos de colapso para las espumas Co20 y Co30 en función del logaritmo del tiempo de fluencia.

Recordando que la relación esfuerzo-deformación de las espumas poliméricas, en compresión, presenta tres zonas diferenciadas, la primera correspondiente al pandeo elástico, lineal o no, de aristas y paredes, la segunda, post-colapso o de “plateau”, en la que una parte de la estructura ha colapsado de forma viscoelástica, plástica o viscoplástica, en la que la mayor parte del esfuerzo lo soporta la presión del gas contenido en las celdas, y la tercera, de densificación en la que la respuesta viene dominada de nuevo por el polímero base [Gibson y Ashby, (1997)], apuntaremos que, en fluencia compresiva, la respuesta del material en la primera zona, viene dominada por la del polímero base, en la segunda por la lenta pérdida del gas contenido en el interior de las celdas y en la tercera, de nuevo por la respuesta del polímero base. Por otra parte, en las espumas menos densas, el mayor peso del gas en la respuesta mecánica de la espuma y la superior capacidad de éste para difundirse hacia el exterior (el espesor de la pared es menor), presagian valores de los coeficientes efectivos de difusión, para estas espumas, notablemente superiores a los que presentan las espumas con base PE.

Así, el aumento “anómalo”, en el sentido de inesperado, para el esfuerzo de colapso de las espumas menos densas (especialmente en las que tiene base EVA) se debería a que conforme se escapa el gas, la contribución del polímero base a la respuesta mecánica de la espuma es cada vez más elevada, puesto que existe cada vez menos gas que soporte el esfuerzo aplicado. Este efecto más acusado para las espumas con menor densidad.



Estas repetidas observaciones sobre los posibles mecanismos que operan para dar lugar al lento incremento de la deformación observado en los ensayos de fluencia compresiva, motivó una ampliación de nuestro estudio a la relación entre el esfuerzo de fluencia aplicado y la velocidad de deformación obtenida (correspondiente a la zona de fluencia secundaria). Será descrita en un apartado posterior que hemos denominado “sensibilidad a la velocidad de deformación”.

En las figuras 6.3.2.11 y 6.3.2.12 se presentan, respectivamente, los esfuerzos promedios (temporales) de colapso para las espumas Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40, en función de la densidad y del tamaño de celda, siendo en ambos casos la relación lineal. Esto no es sorprendente, porque como ya se vio en el capítulo 5, existe una relación inversamente proporcional entre la densidad y el tamaño de celda para los materiales estudiados. Lamentablemente no se pueden obtener mediante esta vía de producción, a voluntad, materiales con la misma densidad y con un rango suficientemente amplio de tamaños de celda o fracción de masa en las aristas, lo que nos obligó a centrar nuestro estudio en la dependencia de las propiedades con la densidad.

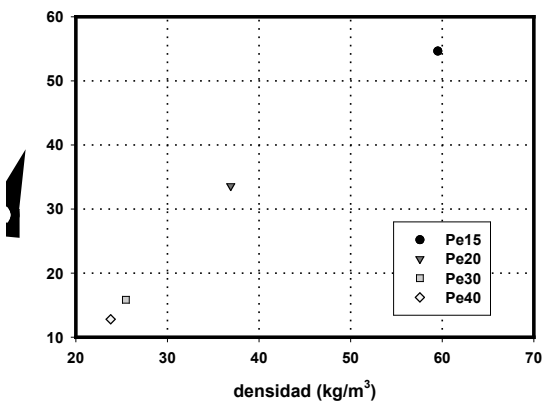


Figura 6.3.2.11: Promedio temporal de esfuerzos de colapso para las espumas Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40 en función de la densidad.

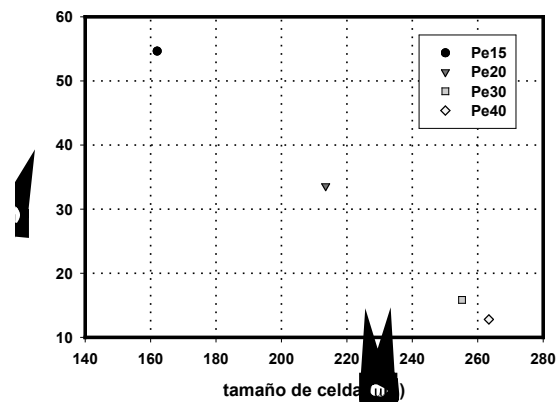


Figura 6.3.2.12: Promedio temporal de esfuerzos de colapso para las espumas Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40 en función del tamaño de celda.



Resumiendo:

- i) El esfuerzo promedio de colapso aumenta con la densidad para el mismo tipo de espumas.
- ii) Las espumas con base EVA presentan, en la zona post-colapso, esfuerzos de colapso menores que las correspondientes a espumas con base PE de densidad similar.
- iii) Para las espumas Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40 los valores de esfuerzo de colapso se ajustan, para tiempo fijo, a una función cuadrática de la densidad.
- iv) La espuma de tipo Copex (no entrecruzada) presenta valores de esfuerzo de colapso notablemente menores que los previstos para espumas con base PE y densidad similar.

6.3.3 Presión Efectiva y Difusión Hacia el Exterior del Gas Contenido en las Celdas.

Como ya se señaló, la presión efectiva en el interior de las celdillas, para un tiempo dado, corresponde, según la teoría anteriormente expuesta, con la pendiente de las isócronas esfuerzo-deformación calculadas para ese instante. A partir de los datos experimentales correspondientes a estas curvas se obtuvo, para todos los materiales estudiados, el valor de esta pendiente para diferentes tiempos de fluencia compresiva.

En las figuras 6.3.3.1, 6.3.3.2 y 6.3.3.3 se presentan resultados correspondientes a tres espumas con base polietileno, respectivamente Pe20N, Pe15 y Pe20. De nuevo, los esfuerzos de fluencia que se utilizaron para la caracterización son los que aparecen tabulados en la tabla 6.1.2.

En todos los materiales analizados, tanto los que tenían base PE como los que tenían base EVA, se observó que la presión efectiva en el interior de las celdillas disminuye de forma lineal con el logaritmo neperiano del tiempo.

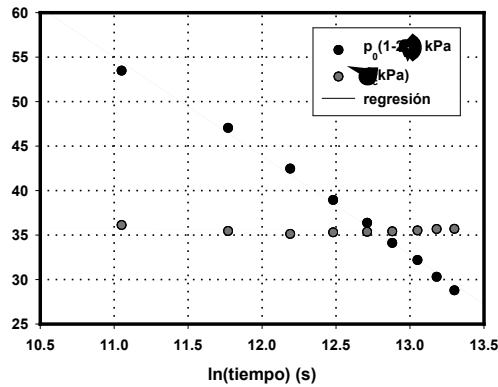


Figura 6.3.3.1: Presión efectiva y esfuerzo de colapso para la espuma del tipo Pe20N en función del logaritmo neperiano del tiempo. Los valores se obtuvieron a partir de ensayos de fluencia compresiva de una semana de duración, utilizando probetas cúbicas de 50 mm de lado, de espuma Pe20N, con densidad $40.45 \pm 0.53 \text{ kg/m}^3$.

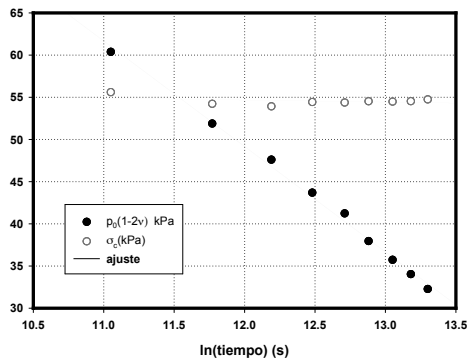


Figura 6.3.3.2: Presión efectiva y esfuerzo de colapso para la espuma del tipo Pe15 en función del logaritmo neperiano del tiempo. Los valores se obtuvieron a partir de ensayos de fluencia compresiva de una semana de duración, utilizando probetas con forma de prismas rectos con sección cuadrada de 40 mm de lado, y 30 mm de espesor, para muestras del tipo Pe15 (densidad $60.08 \pm 2.07 \text{ kg/m}^3$).

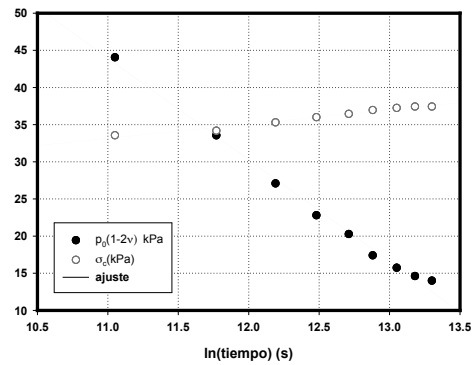


Figura 6.3.3.3: Presión efectiva y esfuerzo de colapso para la espuma del tipo Pe20 en función del logaritmo neperiano del tiempo. Los valores se obtuvieron a partir de ensayos de fluencia compresiva de una semana de duración, utilizando probetas con forma de prismas rectos con sección cuadrada de 40 mm de lado, y 30 mm de espesor, para muestras del tipo Pe20 (densidad $39.41 \pm 0.43 \text{ kg/m}^3$).



Resumiendo los apartados anteriores, diremos que la compresión prolongada de las muestras se traduce en un aumento progresivo de la deformación, en parte achacable a la respuesta del polímero base, pero acoplada con una pérdida de presión efectiva del gas contenido en las celdillas. La teoría anteriormente expuesta, es capaz, en la zona post-colapso, de predecir cuantitativamente esta pérdida de presión en función del tiempo de compresión.

Una vez conocida la evolución temporal de la presión efectiva en el interior de las celdillas, que necesariamente será un promedio de la presión en el interior de las mismas, la relación de ésta con la variación espacial de la presión puede representarse a través de la ecuación [Svanström et al., (1997)], [Pilon et al. (2000)], [Verdejo, (2003)],:

$$\frac{\partial P_{total}}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 P_{total}}{\partial x^2} \quad (6.3.3.1)$$

ecuación en la que P_{total} representa la presión del gas contenido en las celdas, D_{ef} el coeficiente efectivo de difusión para este gas, que con toda probabilidad ha de ser una mezcla de diferentes de gases.

Por simplificar, en nuestro modelo sólo se utilizó una variable espacial.

Partiendo de la relación entre la rapidez de variación de la presión efectiva para cada componente y la velocidad del cambio espacial de la misma:

$$\frac{\partial P_k}{\partial t} = D_{ef,k} \frac{\partial^2 P_k}{\partial x^2} \quad (6.3.3.2)$$

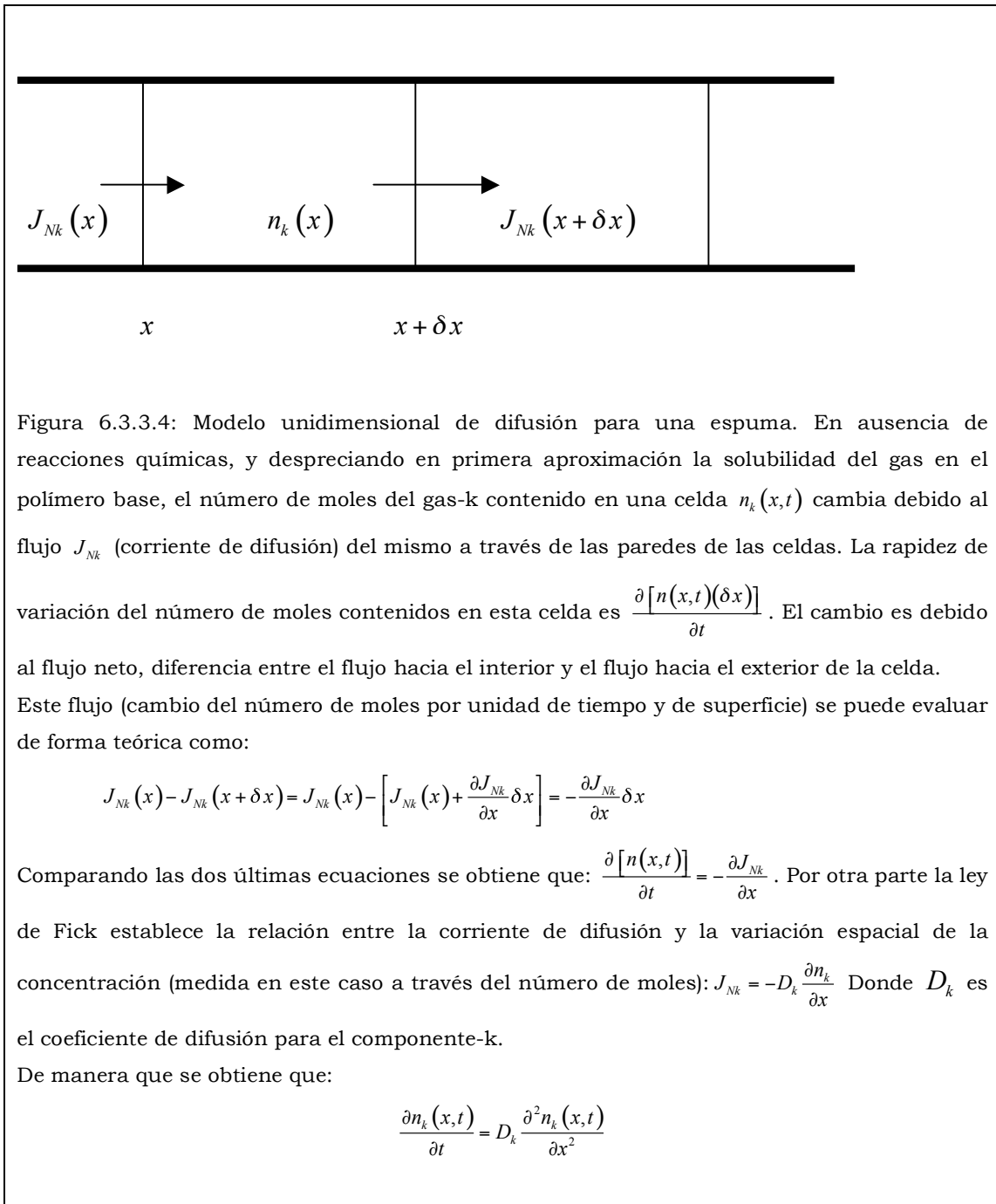
donde P_k es la presión parcial para el componente k, y $D_{ef,k}$ el coeficiente efectivo de difusión del componente k, función de la variación de las presiones parciales, nos pareció interesante determinar cuál es la relación, para una mezcla de gases, entre los coeficientes efectivos de difusión individuales y el correspondiente a la mezcla. En este cálculo supusimos válida la ley de Henry.



$$P_{total} = \sum_{k=1}^n P_k$$

$$P_k = P_{total} \chi_k$$

donde χ_k representa la fracción molar del componente-k.





A partir de la ecuación 6.3.3.2:

$$\frac{\partial P_k}{\partial t} = D_{ef,k} \frac{\partial^2 P_k}{\partial x^2} \quad k = 1, \dots, n$$

y sumando todas las ecuaciones individuales para los n-componentes:

$$\sum_{k=1}^n \frac{\partial P_k}{\partial t} = \sum_{k=1}^n \left(D_{ef,k} \frac{\partial^2 P_k}{\partial x^2} \right)$$

El sumatorio presente en el miembro de la izquierda de la ecuación es $\frac{\partial P_{total}}{\partial t}$:

Y en relación con el miembro de la derecha, si definimos cada coeficiente de difusión como:

$$D_{ef,k} = \frac{D_{ef}}{n\chi_k} \quad k = 1, \dots, n \quad (6.3.3.3)$$

el sumatorio del miembro de la derecha, se convierte en:

$$D_{ef} \frac{\partial^2 P_{total}}{\partial x^2}$$

con lo cual:

$$\frac{\partial P_{total}}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 P_{total}}{\partial x^2}$$

que es precisamente la ecuación (6.3.3.1) que queríamos alcanzar.

Utilizaremos como solución matemática para la ecuación considerada la propuesta por Svanström, [Svanström et al., (1997)], expresión en la que se puede demostrar, por simple sustitución, que es una solución completa de la ecuación (6.3.3.1):

$$P_{total}(x, t) = \frac{4P_{total}^0}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{2m-1} \left\{ \text{sen} \left[\frac{(2m-1)\pi x}{L} \right] \right\} \exp \left\{ -D_{ef} \left[\frac{(2m-1)\pi}{L} \right]^2 t \right\}$$

donde L es el espesor inicial de la probeta.

La presión efectiva promedio, a través del espesor, se puede calcular como:



$$\bar{P}(t) = \frac{1}{L} \int_0^L P dx = \frac{8P_{total}^0}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^2} \exp \left\{ -D_{ef} \left[\frac{(2m-1)\pi}{L} \right]^2 t \right\}$$

de forma que para tiempos suficientemente largos, el coeficiente efectivo de difusión admite la siguiente expresión:

$$D_{ef} = -\frac{L^2}{\pi^2} \frac{d \left\{ \ln \left[\frac{(P_{total}\pi^2)}{(8P^0)} \right] \right\}}{dt} \quad (6.3.3.4)$$

De manera que en la solución completa obtenida para la ecuación (6.3.3.1), la rapidez de variación de la presión efectiva es una combinación de exponenciales decrecientes. Se comparó esta hipótesis con los datos de la evolución de la presión efectiva, obtenidos a través del estudio de las pendientes de las isócronas esfuerzo-deformación para los materiales ensayados. En las figuras 6.3.3.5, 6.3.3.6, 6.3.3.7 y 6.3.3.8 se presentan cuatro tipos de ajuste de los datos experimentales a exponenciales decrecientes en el tiempo para cuatro tipos de espumas con base PE, del tipo Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40.

Los ajustes parecen confirmar que la solución propuesta está posiblemente muy cerca de la solución real del problema.

Por otra parte estos ajustes nos permitirán obtener el dato de presión correspondiente al tiempo cero, que correspondería con la presión efectiva en el interior de las celdillas que presentan las espumas en equilibrio (antes de comenzar los experimentos). Existen ligeras discrepancias para los valores proporcionados por cada uno de ellos, como se puede apreciar en las figuras correspondientes, con respecto al valor de presión inicial que predicen. El cálculo de los coeficientes efectivos de difusión a través de la expresión (6.3.3.4) para las espumas estudiadas, requiere conocer este parámetro. En nuestros cálculos se utilizó como valor numérico para éste, el promedio de los valores que proporcionaron los diferentes ajustes.

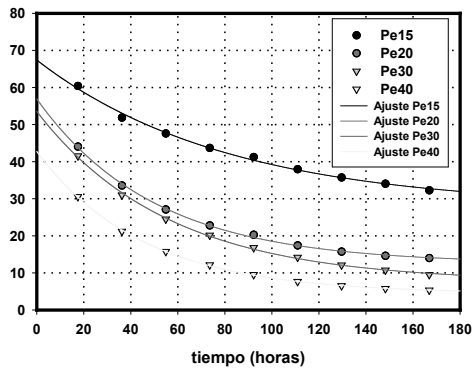


Figura 6.3.3.5: Ajuste a una función del tipo $y = y_0 + ae^{-bx}$ de los datos de presión efectiva obtenidos a través de las pendientes de las isócronas, para cuatro espumas con base Pe

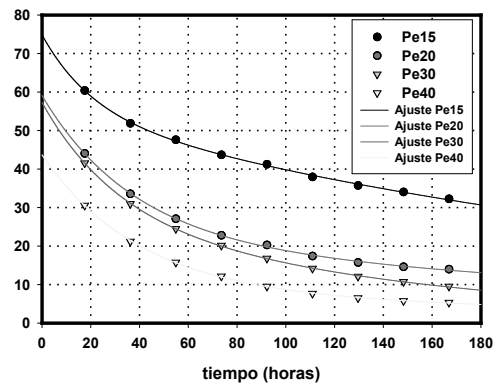


Figura 6.3.3.6: Ajuste a una función del tipo $y = y_0 + ae^{-bx} + ce^{-dx}$ de los datos de presión efectiva obtenidos a través de las pendientes de las isócronas, para cuatro espumas con base Pe

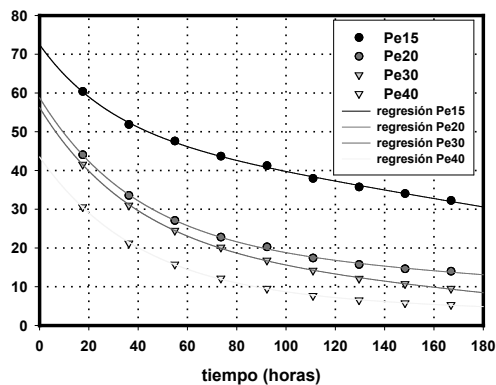


Figura 6.3.3.7: Ajuste a una función del tipo $y = y_0 + ae^{-bx} + cx$ de los datos de presión efectiva obtenidos a través de las pendientes de las isócronas, para cuatro espumas con base Pe

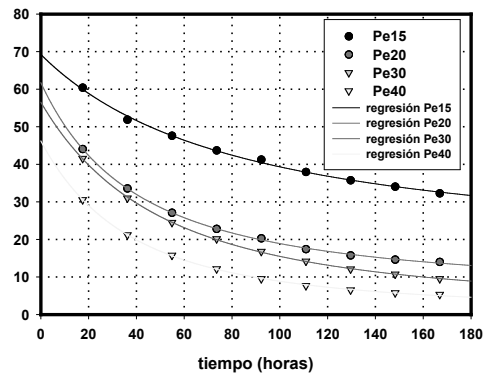


Figura 6.3.3.8: Ajuste a una función del tipo $y = \frac{b}{x+c}$ de los datos de presión efectiva obtenidos a través de las pendientes de las isócronas, para cuatro espumas con base Pe

En la tabla 6.3.3.1 se tabulan los valores de presión inicial obtenidos por este procedimiento para las espumas Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40, observándose una tendencia del parámetro P_0 , así obtenido, a aumentar a medida que lo hace la densidad (figura 6.3.3.9).



$P_0[Pe15](kPa)$	$P_0[Pe20](kPa)$	$P_0[Pe30](kPa)$	$P_0[Pe40](kPa)$
70.98 ± 3.32	59.11 ± 1.97	55.84 ± 1.60	44.02 ± 1.51

Tabla 6.3.3.1: Valores de presión inicial calculados como los promedios de los predichos por los diferentes ajustes realizados sobre los datos experimentales de la evolución de la presión efectiva con respecto del tiempo.

Los valores predichos por la teoría citada para las presiones iniciales de equilibrio en el interior de las celdillas son sensiblemente inferiores a la atmosférica ($\approx 101.1kPa$), evolucionando estas diferencias con la densidad de la espuma. Existen dos posibles explicaciones para este hecho: la primera pasa por suponer que efectivamente la presión en el interior de las celdillas es inferior a la atmosférica, mientras que la segunda tiene en cuenta el efecto del coeficiente de Poisson, suponiendo que no sea despreciable en la zona Post-colapso [Gibson y Ashby, (1997)]. La primera de las opciones contradice el punto de vista del equilibrio mecánico de la espuma, de forma prohibitiva para el caso de las espumas de menor densidad. Por otra parte, la diferencia de tiempo entre la producción de las muestras estudiadas y el ensayo de las probetas extraídas de las mismas fue de unos dos años, tiempo que se estimó suficiente para el equilibrio de presiones mediante intercambio gaseoso.

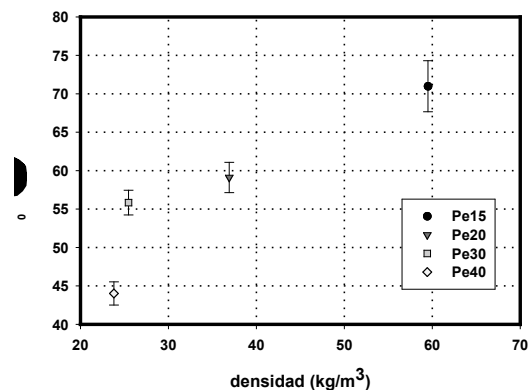


Figura 6.3.3.9: Valores de $P_0(1-2\nu)$ para las espumas Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40, en función de la densidad de las mismas.



En la figura 6.3.3.10 se presentan los valores del coeficiente de Poisson para las espumas con base PE calculados a partir de considerar que en el término relativo a las pendientes de las isócronas esfuerzo vs. deformación $P_0(1-2\nu) = P_0^*$, el valor $P_0 = 101.1kPa$, y que P_0^* representa la presión efectiva proporcionada por los ajustes de las citadas rectas.

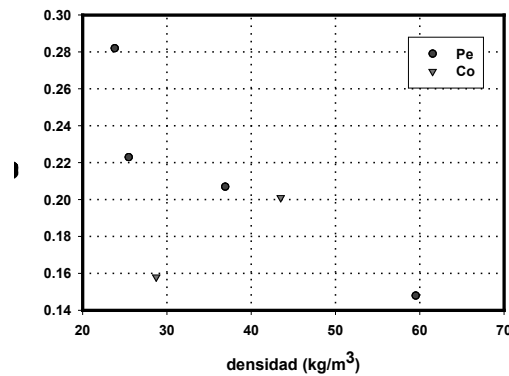


Figura 6.3.3.10: Coeficiente de Poisson para las espumas con base PE y EVA en función de la densidad.

En la figura 6.3.3.11 se presentan valores para el término $P_0(1-2\nu)$ calculado para espumas con base PE y EVA. Se observa que mientras en las espumas con base polietileno éste término aumenta a medida que lo hace la densidad, en las espumas con base EVA el comportamiento es el inverso, disminuyendo con la densidad.

En la figura 6.3.3.12 se representan los valores de la variación con el tiempo de fluencia, de la presión (normalizada a su valor inicial). En este caso la contribución asociada al coeficiente de Poisson se cancela, al simplificarse los términos que aparecen en el numerador y en el denominador.

En esta figura se observa, para las espumas con base PE citadas, que la presión instantánea en el interior de las celdillas, en función del logaritmo neperiano del tiempo, decrece con el tiempo de fluencia. Por otra parte, la pendiente de estas mismas rectas crece a medida que decrece la densidad de los materiales. Esto indica que la velocidad de pérdida de presión es mayor a medida que disminuye la densidad de las espumas.

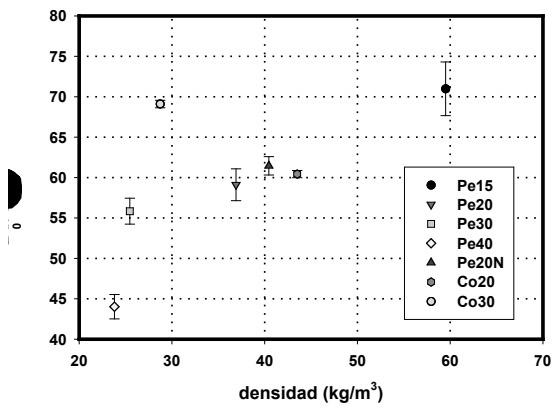


Figura 6.3.3.11: Presión inicial para espumas con base PE en función de la densidad.

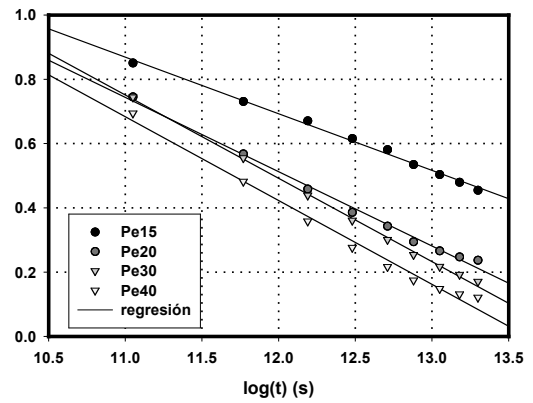


Figura 6.3.3.12: Variación de la presión instantánea, normalizada a la presión inicial, en función del logaritmo neperiano del tiempo de fluencia.

6.3.4 Difusión.

Como se señaló al final del párrafo anterior, la velocidad de pérdida de presión efectiva aumenta a medida que disminuye la densidad de la espuma. Este es un hecho que se observó para todas las espumas con la misma composición estudiadas.

En ausencia de reacciones químicas, y despreciando en primera aproximación el efecto de la solubilidad del gas en el polímero base, esta pérdida de presión solamente puede estar causada por una difusión del gas contenido en el interior de las celdas hacia el exterior de la espuma. Para cuantificar la eficiencia de esta difusión se definió en (6.3.3.4) un coeficiente de difusión efectivo:

$$D_{ef} = -\frac{L^2}{\pi^2} \frac{d \left\{ \ln \left[\frac{(P_{total} \pi^2)}{(8P^0)} \right] \right\}}{dt}$$

que dependía de la presión inicial del gas en la espuma, de su variación temporal y además de un parámetro geométrico L.

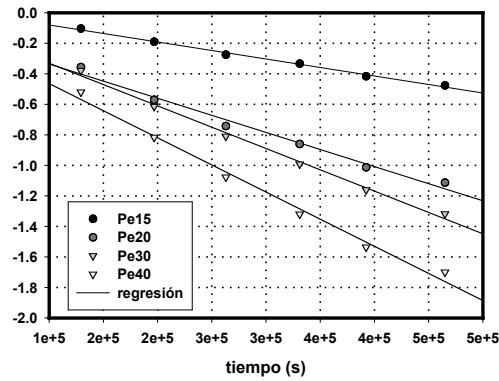


Figura 6.3.4.1: Representación de $\ln \left[\frac{(P_{total} \pi^2)}{(8P^0)} \right]$ en función del tiempo para las espumas Pe15, Pe20, Pe30 y PE40.

En la figura 6.3.4.1 se representa $\ln \left[\frac{(P_{total} \pi^2)}{(8P^0)} \right]$ calculado para diferentes tiempos de fluencia. La pendiente de las rectas obtenidas está directamente relacionada con el coeficiente de difusión efectivo definido en (6.3.3.4), salvo una constante que depende de la geometría de la probeta. En esta figura se puede observar que el coeficiente así definido, en nuestro caso, y a la vista de los datos experimentales, va a ser mayor para los materiales con menor densidad.

La figura 6.3.4.2 muestra los valores del coeficiente de difusión efectivo en función de la densidad, calculados, para todos los tipos de espumas estudiadas, tanto con base PE como con base EVA.

En esta figura se puede observar que en nuestras medidas realizadas a temperatura ambiente:

- i) Para las espumas con base polietileno, salvo la de tipo Copex (polietileno no reticulado), la tendencia del coeficiente D_{ef} es a disminuir a medida que aumenta la densidad.
- ii) Las espumas Co20, Co30 (base EVA) y Copex presentan valores de D_{ef} muy superiores a los del resto de espumas estudiadas.
- iii) La espuma Pe20N presentó valores del coeficiente de difusión similares a los del resto de espumas con base PE entrecruzadas.

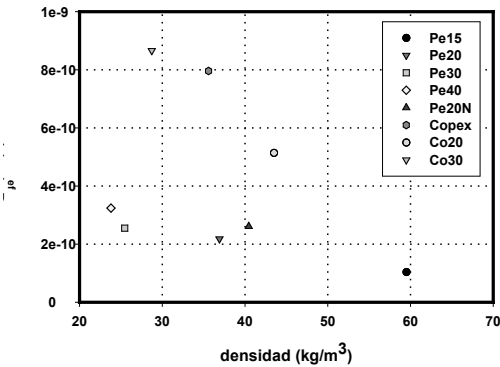


Figura 6.3.4.2: Representación del coeficiente D_{ef} para las espumas con base PE y EVA, en función de la densidad.

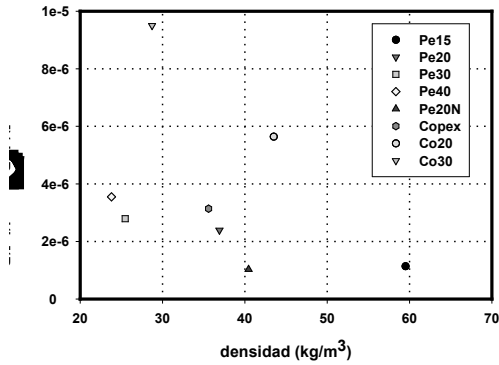


Figura 6.3.4.3: Representación del término $\frac{d \left\{ \ln \left[\frac{(P_{total} \pi^2)}{(8P^0)} \right] \right\}}{dt}$ para las espumas con base PE y EVA, en función de la densidad.

En la figura 6.3.4.3 se representan los valores correspondientes a $\frac{d \left\{ \ln \left[\frac{(P_{total} \pi^2)}{(8P^0)} \right] \right\}}{dt}$ para todas las espumas analizadas, término que, en principio, debería ser independiente de las dimensiones de las probetas (no incluye la constante que da cuenta de la geometría de las mismas).

Recordemos que como se señaló al principio del capítulo las probetas de las espumas del tipo Pe15, Pe20, Pe30, Pe40, Co20 y Co30 presentaban la misma geometría (prismas rectos con base cuadrada), mientras que las de tipo Copex y Pe20N eran cúbicas.

Recordemos que como se señaló al principio del capítulo las probetas de las espumas del tipo Pe15, Pe20, Pe30, Pe40, Co20 y Co30 presentaban la misma geometría (prismas rectos con base cuadrada), mientras que las de tipo Copex y Pe20N eran cúbicas.

En esta gráfica se puede observar que los valores del citado parámetro siguen en el caso de las probetas con la misma geometría, una tendencia equivalente a la que presentaba el coeficiente D_{ef} para los mismos materiales. No obstante, en el caso de las espumas Copex y Pe20N, D_{ef} muestra una cierta dependencia de la geometría. Esta dependencia se estudiará detalladamente en un apartado posterior para el último material citado.

Como ya se señaló en el capítulo dedicado a la revisión sobre el tema de la fluencia en espumas poliméricas, diversos autores [Bart y Cauzé, (1993)], [Mills y Gilchrist (1997)], [Verdejo, (2003)], [Pilon et al. (2000)], demuestran, a



través de argumentos teóricos, la posible proporcionalidad del coeficiente de difusión efectivo con el inverso de la densidad de la espuma considerada.

En la figura 6.3.4.4 se han representado los valores de D_{ef} para las espumas Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40, del mismo tipo y con la misma geometría, observándose que existe una cierta tendencia de este coeficiente con el inverso de la densidad.

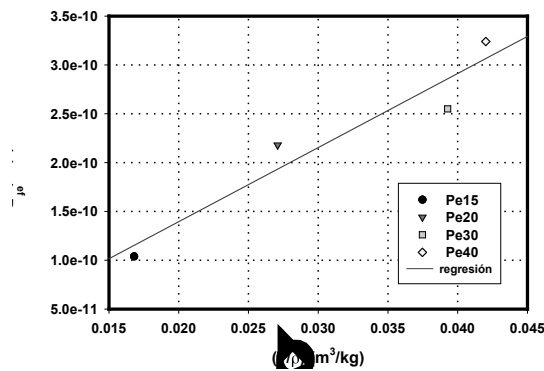


Figura 6.3.4.4: Representación del coeficiente D_{ef} para las Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40, en función del inverso de la densidad.

En la figura 6.3.4.5 se representa el coeficiente de difusión de los materiales Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40 en función del término $P_0(1-2\nu)$, presión inicial en el interior de las celdillas, calculada mediante el método propuesto en párrafos anteriores, para $t = 0$, esto es, inmediatamente antes del comienzo del ensayo. La evolución de este último término con la densidad se mostró en 6.3.3.9.

Para estos materiales, los valores de D_{ef} pueden ser ajustados a una curva del tipo:

$$D_{ef} = (D_{ef})_0 + a \times [P_0(1-2\nu)] + b \times [P_0(1-2\nu)]^2$$

de forma que:

$$D_{ef} = 2.968 \times 10^{-10} + 6.111 \times 10^{-12} P_0(1-2\nu) - 1.245 \times 10^{-13} [P_0(1-2\nu)]^2$$

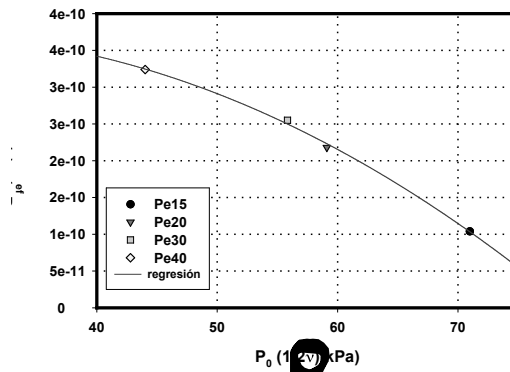


Figura 6.3.4.5: Coeficientes de difusión para las espumas Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40, en función de la presión inicial del gas en el interior de las celdillas.

6.4 Influencia del Tamaño de Probeta

Ya se señaló en el apartado anterior que existía la posibilidad, fundamentada en principios teóricos y posteriormente confirmada por la experimentación, de que el tamaño de probeta, para una geometría dada, jugase un papel no desdeñable en la velocidad de difusión del gas contenido en las celdas hacia el exterior. Todo ello en iguales condiciones de esfuerzo estático de fluencia.

Este hecho tiene una considerable importancia en algunas aplicaciones reales de nuestras espumas como es el caso del embalaje, situación en la que éstas se ven sometidas a prolongados esfuerzos compresivos. En esta aplicación se utiliza el esfuerzo estático como uno de los criterios de diseño, sin tener en cuenta que la geometría de los bloques de espuma, que forman parte del sistema amortiguador, ha de ser tenida en cuenta para evitar problemas relacionados con una excesiva pérdida de presión del gas contenido en el interior de las celdillas, y por tanto de una reducción en la capacidad de absorción de energía mecánica.

Es por ello que nos propusimos, en primera instancia, realizar una serie de ensayos de evaluación, para escoger los materiales a ensayar y el rango de esfuerzos estáticos a utilizar.



Se tomó la decisión de centrarse en un solo material, el Pe20N, una espuma de polietileno con grado de expansión 20 y densidad aparente $40.45 \pm 0.53 \text{ kg/m}^3$.

Se escogió como geometría de las probetas cubos de 55 mm, 40 mm, 30 mm y 20 mm de arista. Realizándose un total de 5 ensayos para 5 esfuerzos estáticos de fluencia diferentes por tamaño.

Es importante reiterar que los ensayos sobre probetas de diferente tamaño se realizaron en condiciones de igualdad de esfuerzo estático.

Se escogieron como valores de esfuerzos compresivos de fluencia 99 kPa, 77kPa, 66kPa y 60 kPa. La elección de estos esfuerzos vino determinada tanto por la geometría de las probetas como por una serie de condicionantes de tipo empírico.

Los resultados obtenidos confirmaron nuestra hipótesis de que existe esta dependencia, al menos, para el tipo de espuma estudiado. En la figura 6.4.1 se representa la variación de la presión normalizada en función del tiempo para los diferentes tamaños de probeta. En esta figura se pueden observar dos hechos que confirman esta dependencia:

- i) La pendiente, cambiada de signo, de las rectas en esta figura (relacionadas salvo una constante con los coeficientes de difusión) aumenta a medida que disminuye el tamaño de la probeta. Así, la rapidez de variación de la presión efectiva en el interior de las celdas es mayor para las probetas más pequeñas en las condiciones citadas.
- ii) El valor de la presión normalizada al final del ensayo es mayor para las probetas de mayor tamaño. En la figura 6.4.2 se ilustra este valor de la presión final normalizada, en función de la arista (en milímetros) para cada uno de los tamaños de probeta analizados.

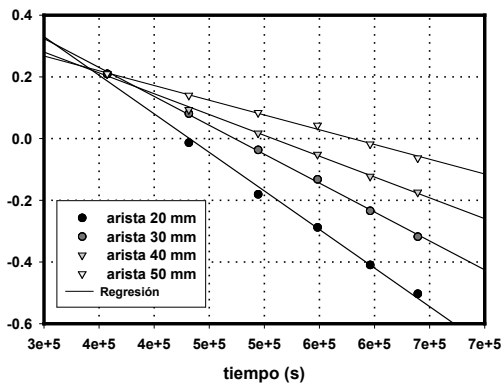


Figura 6.4.1: Variación en función del tiempo, de la presión normalizada en el interior de las celdillas, para probetas de espuma Pe20N con forma de cubos, de distintos tamaños, ensayadas en las mismas condiciones de esfuerzo estático de fluencia

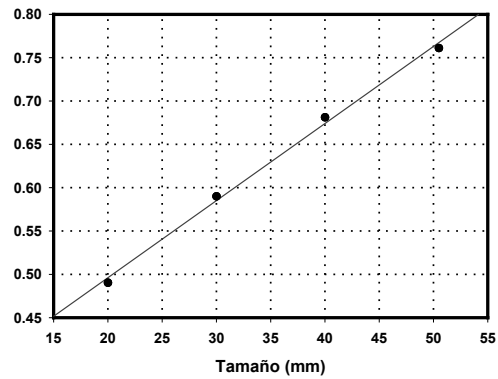


Figura 6.4.2: Presión final normalizada vs. longitud de la arista en mm, correspondiente a cada uno de los 4 tamaños de probeta.

Se observó que el coeficiente D_{ef} disminuía a medida que el cociente entre el volumen de la probeta y su superficie total aumentaba, admitiendo los valores de estas dos magnitudes, para los diferentes tamaños de probeta estudiados, la dependencia expresada por la ecuación (figura 6.4.4):

$$D_{ef} (m^2/s) = \frac{a}{1 + e^{-\left(\frac{x-x_0}{b}\right)}}$$

donde a, b, x_0 son constantes y x representa el cociente entre el volumen y la superficie total de la probeta considerada, en metros.

Esta dependencia del coeficiente de difusión efectivo con el tamaño y geometría de la probeta, apunta seriamente a la posibilidad, de que la constante que da cuenta de la geometría de la probeta no admita una expresión tan sencilla como la supuesta en la resolución de la ecuación de difusión. Como ya se indicó en la revisión bibliográfica sobre el tema, ciertos



autores [Bart y Cauzé, (1993)] proponen que éste término, que da cuenta de la influencia de la geometría, puede incluso tener carácter tensorial en el caso de espumas inhomogeneas.

En última instancia los resultados sobre el coeficiente de difusión para las espumas Pe15, Pe20, Pe30, Pe40, Co20 y Co30 son comparables entre sí, y ello es debido a que en nuestras experiencias se mantuvo para todos ellos la misma geometría y tamaño de probeta.

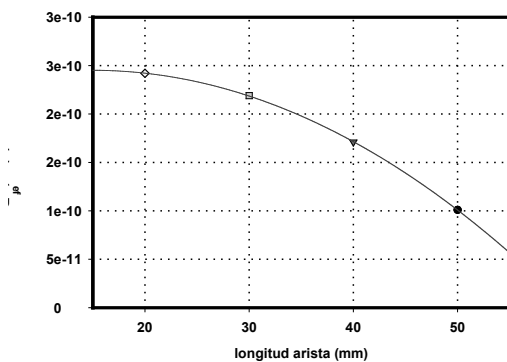


Figura 6.4.3.: Valores del coeficiente de difusión en función de la longitud de la arista. Los valores del coeficiente admiten un ajuste del tipo $D_{ef} = D_{ef,0} + ax + bx^2$, donde x representa la longitud de la arista en mm, siendo $y_0 = 2.1885 \times 10^{-10}$, $a = 3.515 \times 10^{-12}$, y $b = -1.175 \times 10^{-13}$.

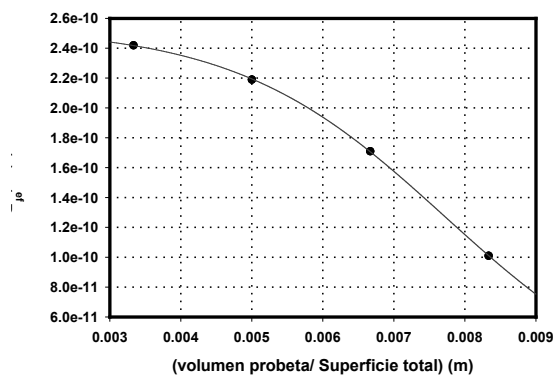


Figura 6.4.4.: Valores del coeficiente de difusión en función del cociente entre el volumen y la superficie total de la probeta. Los valores del coeficiente admiten un ajuste del tipo $D_{ef} = \frac{a}{1 + e^{-\frac{(x-x_0)}{b}}}$, con $a = 2.541 \times 10^{-10}$, $b = -1.4759 \times 10^{-3}$, $x_0 = 7.722 \times 10^{-3}$.

6.5 Exponentes de sensibilidad a la Velocidad de Deformación

En la revisión del fenómeno de la fluencia correspondiente a los plásticos, se señaló que diferentes autores han propuesto diversas relaciones teóricas entre el esfuerzo aplicado (σ) y la velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$), ante diferentes sollicitaciones. Así por ejemplo se han propuesto relaciones del tipo “Norton”, válidas aproximadamente en la zona de fluencia secundaria:

$$\sigma = A\dot{\epsilon}^n \tag{6.5.1}$$



Donde A y n son constantes que dependen del material y de la temperatura. Asimismo son posibles relaciones de tipo “seno hiperbólico” o “Nadai”, originariamente sugeridas por Prandtl para la respuesta de materiales sometidos a débiles esfuerzos de fluencia:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \sinh \frac{\sigma}{\sigma_0}$$

o de “Nutting” o de “Findley”, utilizada para materiales cuyo comportamiento es viscoelástico no lineal:

$$\varepsilon = k\sigma^p t^n$$

también aquí k , p y n son constantes que dependen del material y de la temperatura.

En el caso de las espumas poliméricas de celda cerrada, la lenta deformación de aristas y paredes va necesariamente acoplada con la compresión del gas contenido en las celdas y con su difusión hacia el exterior, de forma que si bien, posiblemente, la lenta deformación de la estructura pueda ser representada por una ley del tipo anterior [Gibson y Ashby, (1997)], la peculiar morfología de las espumas, unida al efecto de la difusión del gas contenido en las celdillas hacia el exterior (en el caso de espumas de celda cerrada), posiblemente introduzcan dependencias adicionales entre σ y $\dot{\varepsilon}$.

Así, para intentar caracterizar esta relación, se realizó un estudio fenomenológico sobre la relación entre σ (esfuerzo de fluencia aplicado) y $\dot{\varepsilon}$ (velocidad de deformación) en la zona de fluencia secundaria, es decir en aquella parte de la gráfica 6.3.1.1 en la que se estabiliza la pendiente de la curva deformación vs. tiempo, para las espumas Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40. En la expresión 6.5.1 que relaciona de forma teórica el esfuerzo aplicado y la velocidad de deformación en la zona de fluencia secundaria, el exponente n se conoce como “exponente de sensibilidad a la velocidad de deformación”, título del presente apartado.



En los ensayos de compresión prolongada, que se denominaron de fluencia, la deformación presenta, como ya se apuntó en la revisión sobre el tema, una componente, independiente del tiempo, idealmente instantánea, que se corresponde con la suma de las componentes de deformación elástica y plástica del material. En nuestras experiencias se observó que esta componente, independiente del tiempo, aumenta a medida que disminuye la densidad de la espuma para esfuerzo compresivo constante, aumentando asimismo a medida que aumenta el esfuerzo para la misma densidad. Por otra parte, las componentes de la deformación viscoelástica y viscoplástica son las que introducen la dependencia del tiempo de la respuesta mecánica del material, y en nuestro caso se corresponderían con la lenta deformación de aristas y paredes, con el efecto añadido de la pérdida de parte del gas contenido en el interior de las celdas.

Se observó que (figuras 6.5.2, 6.5.3, 6.5.4 y 6.5.5), si bien todas las espumas poseían una zona en la que existía una relación de proporcionalidad entre el esfuerzo estático compresivo aplicado y la velocidad de deformación obtenida, las espumas del tipo Pe20 y Pe40 mostraban una tendencia apuntada también en los otros dos casos, de una caída de $\dot{\epsilon}$ para esfuerzos estáticos mayores que uno dado, circunstancia que varía con la densidad. El valor para este esfuerzo, que en las gráficas anteriores corresponde con el máximo de las curvas, aumenta a medida que lo hace el valor de la densidad de la espuma considerada.

En los casos estudiados, no se pudo ajustar las velocidades de deformación obtenidas a los modelos simples propuestos en la literatura. Sin embargo, se demuestra que los valores para el citado parámetro, en las espumas representadas en las figuras anteriores admiten una representación del tipo:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 + ae^{-\frac{1}{2}\left[\frac{1}{b}\ln(\sigma/\sigma_0)\right]^2}$$

en la que la relación entre la velocidad de deformación correspondiente a la zona de fluencia secundaria y el esfuerzo compresivo aplicado es suma de dos términos, uno de ellos constante en función del esfuerzo aplicado y otro que es una función compleja del mismo.

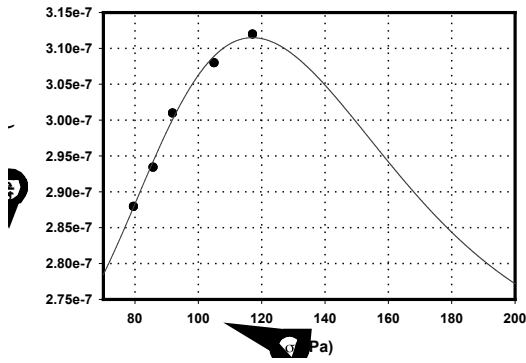


Figura 6.5.1: Velocidad de deformación correspondiente a la zona de fluencia secundaria en función del esfuerzo de fluencia compresivo, para espumas del tipo Pe15, comprimida durante 7 días a diferentes esfuerzos estáticos.

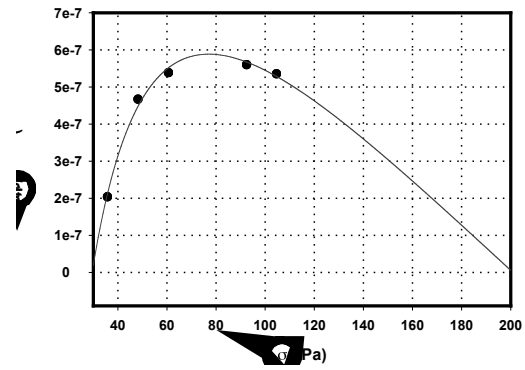


Figura 6.5.2: Velocidad de deformación correspondiente a la zona de fluencia secundaria en función del esfuerzo de fluencia compresivo, para espumas del tipo Pe20, comprimida durante 7 días a diferentes esfuerzos estáticos..

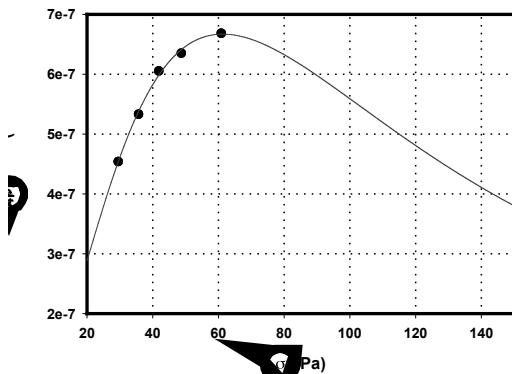


Figura 6.5.3: Velocidad de deformación correspondiente a la zona de fluencia secundaria en función del esfuerzo de fluencia compresivo, para espumas del tipo Pe30, comprimida durante 7 días a diferentes esfuerzos estáticos..

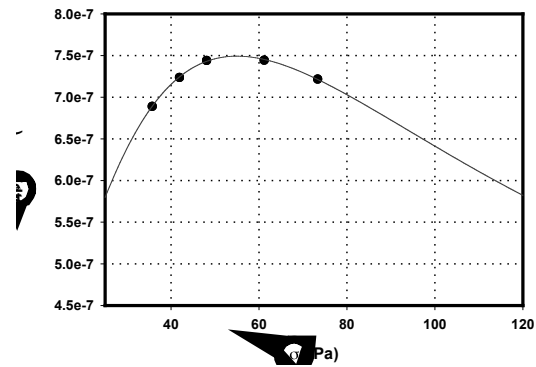


Figura 6.5.4: Velocidad de deformación correspondiente a la zona de fluencia secundaria en función del esfuerzo de fluencia compresivo, para espumas del tipo Pe40, comprimida durante 7 días a diferentes esfuerzos estáticos..

También se estudió la dependencia de la velocidad de deformación, en función de la densidad de la espuma considerada (figura 6.5.5), para varios valores del esfuerzo estático, observándose que en todos los casos analizados, los valores de $\dot{\epsilon}$ podían ser representados, para σ constante como $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 + a\rho + b\rho^2$, donde $\dot{\epsilon}_0, a, b$ son constantes que dependen de σ y ρ .

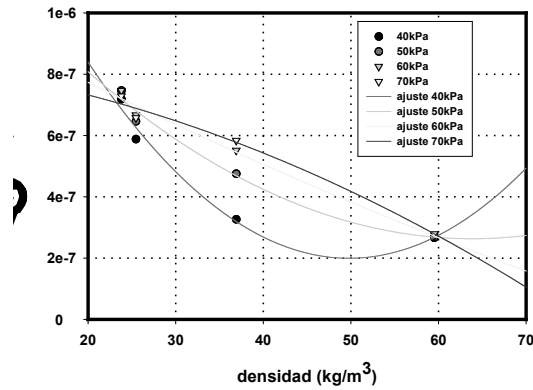


Figura 6.5.5: Valores de $\dot{\epsilon}$ correspondientes a la zona de fluencia secundaria en función de la densidad de la espuma considerada, para los materiales Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40.

Por último, en la figura 6.5.6 se muestra en escala doble logarítmica los valores de la velocidad de deformación obtenida frente al esfuerzo aplicado.

Los valores indican una dependencia de segundo grado: $\ln \dot{\epsilon} = \ln \dot{\epsilon}_0 + a \ln \sigma + b (\ln \sigma)^2$, lo que en principio descarta, para las espumas estudiadas, correlaciones sencillas del tipo de las propuestas en la literatura, que fueron resumidas al comienzo del apartado.

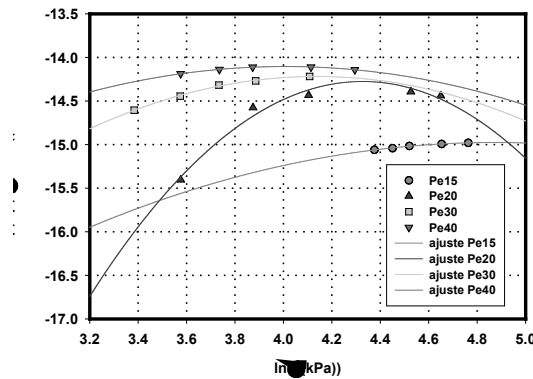


Figura 6.5.6: Valores de $\ln \dot{\epsilon}$ para las espumas Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40 en función de $\ln \sigma$. Los resultados obtenidos parecen descartar una relación simple del tipo “potencial” : $(\sigma = a\dot{\epsilon}^n)$, entre el esfuerzo compresivo aplicado y la velocidad de deformación obtenida, en la zona de fluencia secundaria.



6.6 Recuperación “Tras Fluencia”

En este apartado se presentan resultados cualitativos sobre observaciones en torno a la recuperación de las espumas tras los periodos de fluencia compresiva, proponiéndose como hipótesis el importante peso que tiene la redifusión del gas, hacia el interior de las espumas, en los mecanismos responsables de la recuperación de las mismas.

Se observó repetidamente un patrón característico de recuperación de las probetas, después de ser sometidas a los ensayos de compresión prolongada. Esta recuperación tiene dos fases, una instantánea en la que la espuma deformada recupera una pequeña parte del espesor perdido durante el ensayo tomando la forma de una lente convergente (bicóncava) lo que parece ser indicativo de una mayor presión efectiva en la zona central de la probeta. En una segunda fase la probeta va recuperando lentamente parte del espesor perdido tomando la forma de una lente divergente (biconvexa). En las figuras 6.6.1 y 6.6.2 se muestran, en el caso de probetas de espumas del tipo Pe30 y Co30, instantáneas correspondientes a esta segunda fase de la recuperación, en las que se aprecia la característica forma de paraboloides que toman la superficie superior e inferior de las probetas durante esta fase de su recuperación.



Figura 6.6.1: Patrón característico de recuperación correspondiente a la segunda fase de la misma para una probeta de espuma del tipo Pe30, en la que se aprecia la forma de paraboloides que toman, tanto la superficie superior como la inferior (se presenta además una probeta sin deformar).

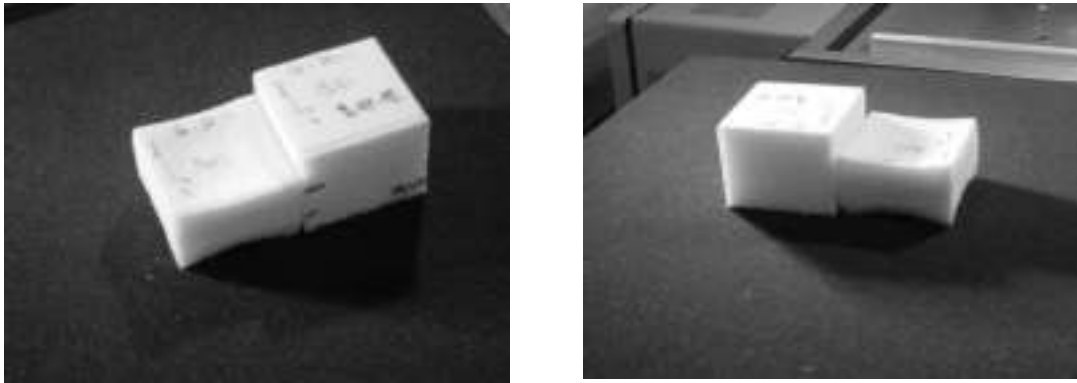


Figura 6.6.2: Dos puntos de vista para el patrón característico de recuperación correspondiente a la segunda fase de la misma, para una probeta de espuma del tipo Co30, en la que se observa la forma de paraboloides que toman, las superficies superior e inferior.

Esta segunda fase de la recuperación parece indicar que se produce una redifusión del gas hacia el interior de la espuma, siendo la velocidad de intercambio gaseoso mayor para las superficies laterales que para la superior y la inferior. Este hecho puede estar relacionado con una mayor presión efectiva promedio en las zonas de la probeta próximas a las superficies superior e inferior que en aquellas cercanas a las superficies laterales. Esto último no es sorprendente, pues mientras que en las superficies laterales la difusión durante el ensayo de compresión es libre, en las superficies superior e inferior de la probeta esta se produce limitada por la presencia de las superficies de la bancada y del marco del banco de fluencia, que posiblemente condicionarán la velocidad de difusión.

La velocidad con la que las probetas se recuperan depende de la deformación que presentan una vez concluido el ensayo de compresión y de la densidad inicial de las mismas, siendo el tiempo necesario para completar la recuperación, en el caso de deformaciones severas, del orden de 2 meses.

Por último, para estimar cualitativamente, de forma rudimentaria cuál era el papel de la redifusión del gas hacia el interior de la espuma, se deformaron 2 probetas de espuma Co30 hasta un 15% de su espesor inicial ($\varepsilon = 0.85$), y mientras que se permitió que una de ellas se recuperase libremente, se introdujo la segunda en agua para impedir el mecanismo de redifusión. Se observó que tras un mes de recuperación la primera alcanzó el 50% de su



espesor inicial mientras que la segunda apenas había variado el que presentaba una vez terminado el ensayo (figura 6.6.3). Cuando dimos por finalizada la prueba, la primera probeta había recuperado su espesor inicial, y la segunda apenas había variado el espesor que presentaba cuando fue sumergida en el agua.

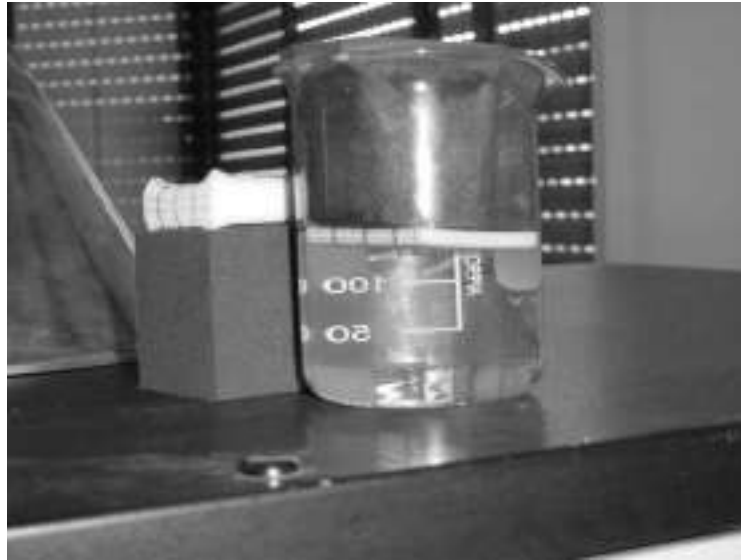


Figura 6.6.3: Para estimar el papel de la redifusión del gas hacia el interior de la espuma, se deformaron 2 probetas de espuma Co30 hasta un 15% de su espesor inicial, y mientras que se permitió que una de ellas se recuperase libremente, se introdujo la segunda en agua para impedir el mecanismo de redifusión. En la fotografía se puede observar que tras un mes de recuperación la primera alcanzó el 50% de su espesor inicial mientras que la segunda apenas había variado el que presentaba una vez terminado el ensayo.

6.7 Resumen de Resultados.

En cuanto al esfuerzo de colapso calculado para velocidades de deformación muy lentas, a través del modelo presentado en párrafos precedentes:

- i) El promedio temporal del esfuerzo de colapso, para las espumas con base PE entrecruzadas, disminuye a medida que lo hace la densidad de la espuma considerada. En el caso de las espumas Pe15, Pe20, Pe20N se mantiene aproximadamente constante con el tiempo, mientras que para la espuma Pe30 aumenta linealmente con éste y



en el caso de la espuma Pe40, la dependencia sigue una ley del tipo $\sigma = \sigma_0 + at + bt^2$.

- ii) Para las espumas con base EVA el esfuerzo de colapso también presenta una clara dependencia temporal, de forma que para la espuma que se denominó Co20 los valores del citado parámetro cumplen que $\sqrt[3]{\sigma_c} \propto \ln(t)$, mientras que para la espuma Co30, $\sqrt{\sigma_c} \propto \ln(t)$.
- iii) La espuma de tipo Copex (no entrecruzada) presentó valores de esfuerzo de colapso notablemente menores que los previstos para espumas con base PE y densidad similar. Los valores de esfuerzo de colapso, de nuevo presentaban una dependencia con el tiempo de tipo $\sigma = \sigma_0 + at + bt^2$

En cuanto a la difusión del gas contenido en el interior de las celdillas, caracterizada a través del modelo presentado en párrafos precedentes, decir que:

- i) Para todas las espumas estudiadas, el término $P_0(1 - 2\nu)$, calculado a partir de la pendiente de las isócronas esfuerzo-deformación, disminuye linealmente con el tiempo de fluencia, lo que confirma, según el modelo anterior, la pérdida de presión efectiva en el interior de las celdillas en función del tiempo de fluencia.
- ii) Esta pérdida de presión disminuye a medida que aumenta la densidad de la espuma considerada, para tiempo y esfuerzo de fluencia constantes.
- iii) Los valores de presión inicial en el interior de las celdillas que proporciona el modelo son sensiblemente inferiores a la presión atmosférica. Esto parece indicar que el coeficiente de Poisson juega un papel no despreciable en la zona post-colapso.
- iv) Con la ayuda del modelo presentado y de una solución analítica para la ecuación de difusión, se calculó el coeficiente de difusión efectivo para las espumas consideradas a través del conocimiento de la variación de la presión efectiva en el interior de las celdillas. Se supuso que la ley de Henry era válida y que las condiciones de la



- compresión eran isotermas, además de despreciar en primera aproximación la solubilidad del gas en el polímero base.
- v) Para las espumas con base polietileno estudiadas, salvo la de tipo Copex (polietileno no reticulado) la tendencia del coeficiente D_{ef} es a disminuir a medida que aumenta la densidad.
 - vi) Las espumas Co20, Co30 (base EVA) y Copex se caracterizan por tener valores de D_{ef} muy superiores a los del resto de espumas analizadas.
 - vii) Se observó que el coeficiente de difusión definido, dependía del inverso de la densidad (para las espumas con base Pe entrecruzadas), del término $P_0(1-2\nu)$ y del tamaño de probeta, disminuyendo a medida que aumenta la relación entre el volumen y la superficie de la probeta.

En cuanto a la relación entre el esfuerzo de fluencia aplicado y la velocidad de deformación obtenida:

- i) Se observó que las relaciones teóricas propuestas en la literatura entre estos dos parámetros no describen adecuadamente el comportamiento de las espumas estudiadas, proponiéndose una relación fenomenológica del tipo:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 + ae^{-\frac{1}{2}\left[\frac{1}{b}\ln(\sigma/\sigma_0)\right]^2}.$$

En cuanto a los mecanismos que operan en la recuperación:

- i) Se observó cualitativamente que en la recuperación de las espumas estudiadas juega un importante papel la redifusión del gas hacia el interior de las mismas.

<i>Material</i>	y_0	a	b
<i>Pe15</i>	27.68	39.72	0.0124
<i>Pe20</i>	12.53	44.37	0.0200
<i>Pe30</i>	7.55	46.00	0.0179
<i>Pe40</i>	4.175	38.32	0.0222
<i>Co20</i>	11.86	47.92	0.0674
<i>Co30</i>	6.24	62.17	0.0806
<i>Pe20N</i>	24.37	35.53	0.0120
<i>Copex</i>	6.645	41.306	0.0243

Ajuste exp. Mod sing. 3p: $y = y_0 + ae^{-bx}$; $P_0 = y_0 + a$

<i>Material</i>	a	b	c
<i>Pe15</i>	15.55	244.66	163.87
<i>Pe20</i>	4.86	291.11	114.55
<i>Pe30</i>	1.07	816.14	206.00
<i>Pe40</i>	0.48	802.07	175.93
<i>Co20</i>	5.14	84.44	34.25
<i>Co30</i>	4.11	65.00	23.00
<i>Pe20N</i>	13.00	278.68	179.83
<i>Copex</i>	1.75	381.40	111.25

Ajuste exp. Mod. Sing. 3p: $y = ae^{\left(\frac{b}{x+c}\right)}$ $P_0 = ae^{\frac{b}{c}}$

<i>Material</i>	y_0	a	b	c
<i>Pe15</i>	48.58	22.88	0.034	-0.105
<i>Pe20</i>	19.47	39.30	0.0254	-0.0377
<i>Pe30</i>	18.65	37.58	0.026	-0.0586
<i>Pe40</i>	7.04	36.46	0.0246	-0.0146
<i>Co20</i>	26.44	34.27	0.129	-0.2324
<i>Co30</i>	20.78	48.50	0.133	-0.2426
<i>Pe20N</i>	41.42	20.76	0.0249	-0.0778
<i>Copex</i>	11.29	38.57	0.0296	-0.0275

Ajuste exp linear comb: $y = y_0 + ae^{-bx} + cx$ $P_0 = y_0 + a$

<i>Material</i>	a	b	c	d
<i>Pe15</i>	20.21	0.0483	54.65	0.0032
<i>Pe20</i>	36.90	0.0271	22.18	0.0031
<i>Pe30</i>	28.38	0.0332	28.91	0.0068
<i>Pe40</i>	35.10	0.0255	8.56	0.0036
<i>Co20</i>	26.42	0.18	34.34	0.0173
<i>Co30</i>	29.17	0.2916	40.19	0.033
<i>Pe20N</i>	17.16	0.029	45.28	0.0027
<i>Copex</i>	36.35	0.0318	13.99	0.0043

Ajuste exp double 4p: $y = ae^{-bx} + ce^{-dx}$ $P_0 = a + c$



7.1 Introducción.

En el presente capítulo se pretende dar forma matemática a las relaciones entre las diversas magnitudes que intervienen en el fenómeno de la compresión a baja velocidad de deformación en las espumas estudiadas. Para ello, asociando ensayos y cálculos, describiremos y clasificaremos las relaciones σ vs ε en términos de una serie de parámetros característicos, para diferentes materiales, en unas condiciones prefijadas, como paso previo a la interpretación que posteriormente facilite la elección del material más acorde con una aplicación concreta.

Por otra parte, desde el punto de vista de una visión general del comportamiento mecánico de espumas poliméricas, es difícil exagerar la importancia de un adecuado conocimiento de la relación esfuerzo-deformación, en materiales, algunas de cuyas principales aplicaciones se basan en su alta capacidad específica de absorción de energía mecánica.

7.2 Procedimiento Experimental.

Como ya se señaló en el capítulo dedicado a las técnicas experimentales, en todos los ensayos realizados a lo largo de nuestra investigación se utilizó una máquina universal de tracción de tipo Instron, modelo 5500 R6025, efectuándose los mismos a una velocidad de deformación preestablecida de 0.1 s^{-1} , hasta una deformación máxima, también constante, del 75 %.

Las muestras correspondientes a los materiales bajo estudio se dividieron en ocho planchas, (salvo el caso del Pe15, que se dividió en 4 planchas debido al menor espesor original de los bloques) con un espesor aproximado de 10 mm. De cada una de ellas se cortaron tres probetas cilíndricas, de 10 cm de diámetro, con el espesor correspondiente a la plancha, efectuándose, por probeta, cinco ciclos de compresión consecutivos.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente ($23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) con una humedad relativa del $50 \pm 5 \%$, acondicionándose previamente las probetas, en las condiciones citadas, durante 48 horas.



También se señaló en el capítulo 3, que en nuestro estudio se eligieron una serie de parámetros significativos: entre ellos la pendiente inicial de la curva esfuerzo deformación, el esfuerzo de colapso, la deformación de colapso, etc. (ver apartado 3.1.5)

7.3 Análisis de los Resultados.

7.3.1 Módulo en Compresión.

Tomaremos como valor para este parámetro el que corresponde a la pendiente de la parte inicial de la curva esfuerzo-deformación para el ciclo i -ésimo E^i .

En la figura 7.3.1.1 se muestran las curvas esfuerzo vs deformación construidas en primer ciclo de carga en compresión para espumas con base PE. En ellas ya se aprecia la característica respuesta compresiva no lineal de estos materiales [Gibson y Ashby, (1997)]. Incluso en la parte de la curva en la que existe proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación (figura 7.3.1.2), experimentalmente se comprueba que la respuesta de estos materiales es, globalmente, elástica no-lineal.

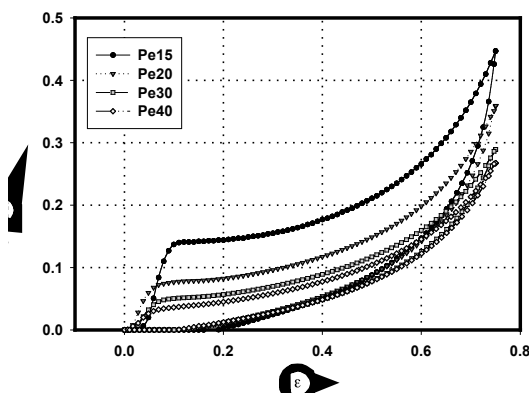


Figura 7.3.1.1: Curvas esfuerzo compresivo vs deformación unitaria construidas en compresión, para las espumas con base PE estudiadas.

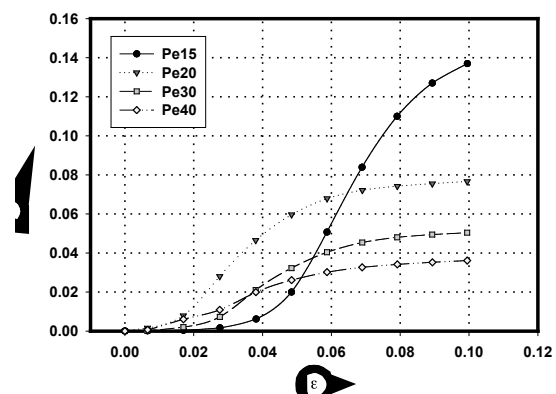


Figura 7.3.1.2: Detalle de la parte inicial de las curvas esfuerzo vs deformación que corresponden a las espumas con base PE analizadas.

En la figura 7.3.1.3 se representa la zona de comportamiento elástico lineal, en primer ciclo de carga, correspondiente a los materiales con base PE. En esta figura se aprecia que el módulo, definido anteriormente, crece a medida



que lo hace la densidad de las espumas consideradas, para los materiales estudiados.

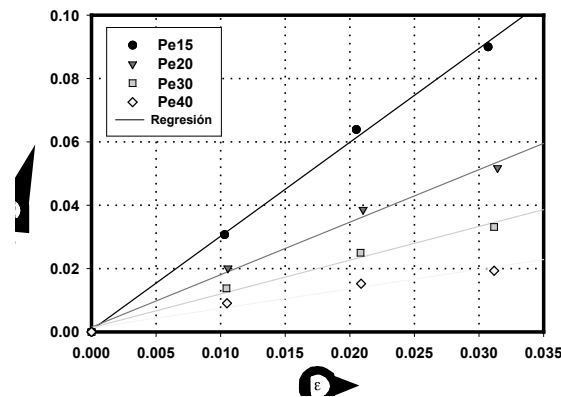


Figura 7.3.1.3: Detalle correspondiente a la parte de las curvas de compresión en la zona de respuesta elástica lineal para las espumas analizadas con base PE.

En primer lugar partiremos de un ejemplo que ilustra este aumento del módulo con la densidad para las espumas con base polietileno. Los valores de este parámetro, representados en la figura 7.3.1.4, corresponden al primer ciclo de carga en la plancha 1 (plancha superior de los bloques) apreciándose que, mientras para las espumas Pe15, Pe20 y Pe30 la tendencia del módulo es a crecer linealmente cuando lo hace la densidad (figura 7.3.1.5) a razón de $0.0616 \frac{MPa}{kg/m^3}$, el valor que presenta el módulo para la espuma Pe40 cae notablemente, por debajo de la tendencia que domina el comportamiento de las otras 3 espumas (figura 7.3.1.4).

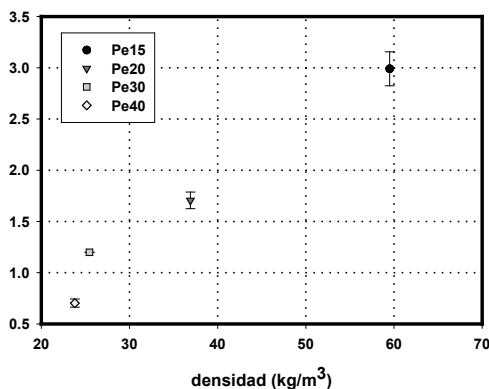


Figura 7.3.1.4: Módulo de elasticidad, en compresión para la primera plancha, en primer ciclo de carga para las espumas con base PE.

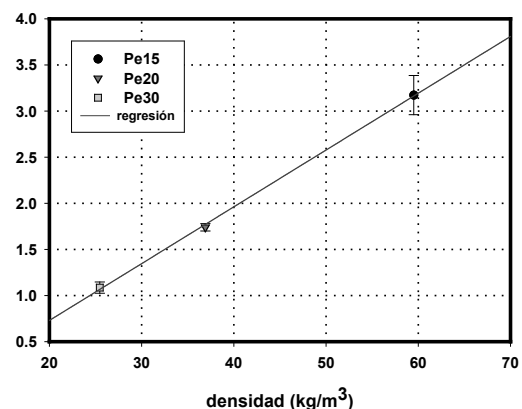


Figura 7.3.1.5: Módulo en compresión, para la primera plancha, en primer ciclo de carga, correspondiente a las espumas Pe15, Pe20 y Pe30.



Representando el promedio a todas las planchas, de los valores obtenidos para el módulo de elasticidad en primer ciclo de carga, con respecto al valor promedio de la densidad, para cada espuma (figura 7.3.1.6), de nuevo se observa, como en la figura 7.3.1.4, una desviación del valor que corresponde a la espuma Pe40 de la tendencia que marcan las otras tres espumas con base PE.

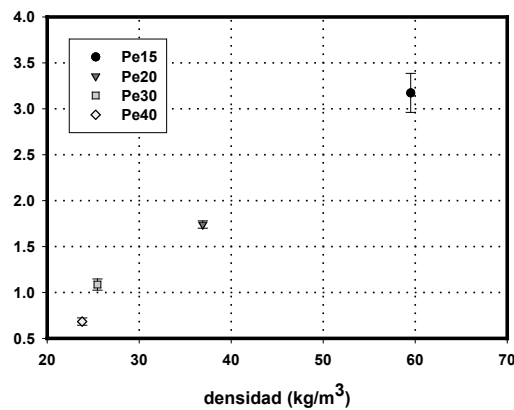


Figura 7.3.1.6: Promedio de los valores del módulo de elasticidad en compresión, correspondientes a todas las planchas, en primer ciclo de carga, para las espumas con base PE, en función de la densidad promedio para cada material.

Como ya se apuntó a lo largo de los capítulos anteriores, el principal parámetro que gobierna las propiedades de las espumas es la densidad de las mismas. Por otra parte, en el proceso de producción de los materiales estudiados, éste es el único parámetro que se puede variar a voluntad, esto es, no podemos obtener, en condiciones controladas, materiales con, por poner un ejemplo, diferentes tamaños de celda y la misma densidad (esto sí es posible en el caso del proceso que parte de la disolución de nitrógeno descrito brevemente en el capítulo 4).

No obstante este hecho, se analizó la dependencia del módulo en primer ciclo de carga con diferentes parámetros característicos de la distribución de masa en la celdilla. Recordando la expresión $\frac{\rho_f}{\rho_s} = \frac{C}{1-f_s} \left(\frac{\delta}{\phi} \right)$, y la relación aproximadamente lineal entre el módulo y la densidad relativa, es de esperar una cierta proporcionalidad entre el tamaño promedio de celda, el tamaño promedio de pared, y el módulo compresivo. Las figuras 7.3.1.7 y 7.3.1.8 confirman esta relación.

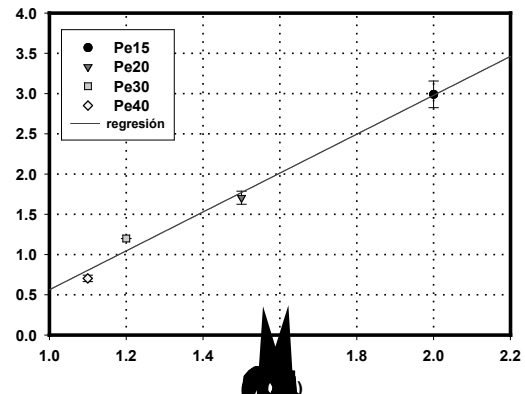
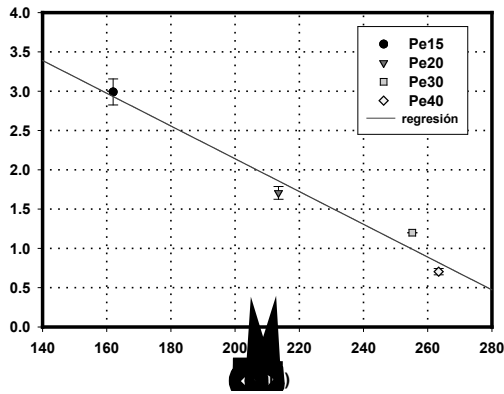


Figura 7.3.1.7: Módulo de elasticidad en función del tamaño promedio de celda para espumas con base PE en primer ciclo de carga.
 Figura 7.3.1.8: Módulo de elasticidad en función del espesor de pared, para espumas con base PE en primer ciclo.

Por otra parte, la evaluación del peso relativo, en el valor del módulo elástico, de la fase sólida (aristas y paredes) y la fase gaseosa, pasa por el estudio, en primera aproximación, de los posibles mecanismos que operan. Para este estudio nos apoyaremos en un modelo teórico de respuesta mecánica de la espuma, propuesto por Gibson y Ashby [Gibson y Ashby, (1997)] que describe el valor del módulo en compresión para espumas de celda cerrada, a través de la siguiente expresión:

$$E_f \approx E_s \left[f_s^2 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2 + (1 - f_s) \frac{\rho_f}{\rho_s} + \frac{P_0 (1 - 2\nu)}{E_s (1 - \rho_f / \rho_s)} \right] \quad (7.3.1.1)$$

donde el término: $E_s \left[f_s^2 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2 \right]$ corresponde al pandeo elástico de las aristas, mientras que $E_s \left[(1 - f_s) \frac{\rho_f}{\rho_s} \right]$ representa la respuesta de las paredes, que en la zona de pequeñas deformaciones viene dominada por los mecanismos acoplados de pandeo y tracción de las mismas, y, por último $E_s \left[\frac{P_0 (1 - 2\nu)}{E_s (1 - \rho_f / \rho_s)} \right]$, como ya se vio en el apartado 6.2 del tema anterior, corresponde a la respuesta del gas contenido en las celdas, para pequeñas deformaciones, suponiendo que la compresión sea isoterma.



Para la evaluación de los términos anteriores se tomaron como valores para la fracción de masa en las aristas (f_s) de cada tipo de espuma, los obtenidos a través del procedimiento definido en el capítulo 5, para tres tipos de celda: tetrakaidekaedros, icosaedros y dodecaedros pentagonales. Como valor numérico para la densidad de la espuma considerada (ρ_f) se tomó el correspondiente al promedio a lo largo de las ocho planchas. Como dato para el valor de la densidad del polímero base (ρ_s) se tomó 910 Kg/m^3 , mientras que como primera aproximación del valor para el módulo correspondiente al polímero base (E_s) se tomó 0.195 GPa , que corresponde al promedio entre los valores máximo y mínimo que presentan diferentes LDPE's [Gibson y Ashby, (1997)] (éste valor se revisará posteriormente).

Mención aparte merece la evaluación del tercer término, correspondiente a la contribución del gas en la respuesta compresiva, que pasa por el conocimiento de $P_0(1-2\nu)$, que se denominó “presión efectiva” en el capítulo anterior. Para la evaluación de este término se utilizó el modelo de compresión isoterma presentado en el citado capítulo, válido en la zona post-colapso, en el que se considera que en la respuesta de la espuma aparecen dos términos, el primero relacionado con el polímero base y el segundo con la parte del esfuerzo mecánico soportado por la compresión del gas contenido en las celdillas.

$$\sigma = \sigma_c + \frac{P_0(1-2\nu)\varepsilon}{1-\varepsilon - \rho_f/\rho_s}$$

De forma que representando el esfuerzo compresivo (σ) frente a $\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon - \rho_f/\rho_s}$

(figura 7.3.1.9) se obtienen rectas cuya pendiente corresponde con el término buscado.

Se realizaron estos ajustes para todas las planchas en primer ciclo de carga en todos los materiales estudiados.

En la figura 7.3.1.9 se representa el esfuerzo aplicado frente a la deformación volumétrica para las planchas 1 de los materiales con base PE analizados, en primer ciclo de carga, en la zona post-colapso. Se aprecia la notable relación de linealidad que presentan los valores.

El promedio a todas las planchas, de las presiones efectivas se representa en la figura 7.3.1.11 para el conjunto de los materiales analizados, en primer ciclo de carga.

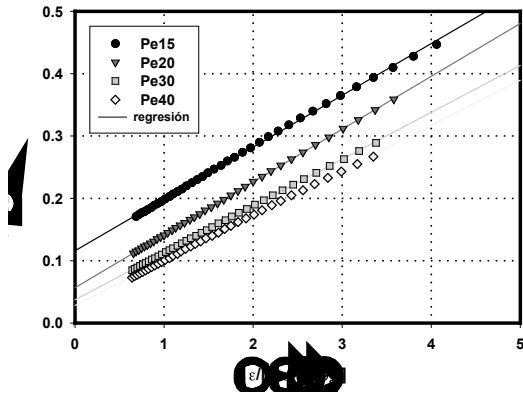


Figura 7.3.1.9: Esfuerzo compresivo frente a la “deformación volumétrica” correspondiente a planchas 1 en primer ciclo de carga.

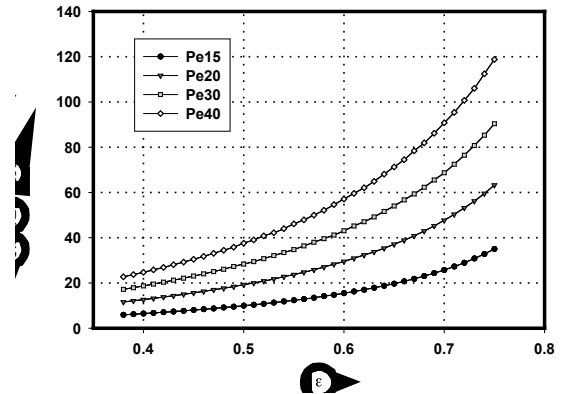


Figura 7.3.1.10: Relación entre la “deformación volumétrica”, término correspondiente a la parte del esfuerzo soportado por el gas frente al esfuerzo de colapso, que representa la aportación del polímero base, para planchas 1 en primer ciclo de carga.

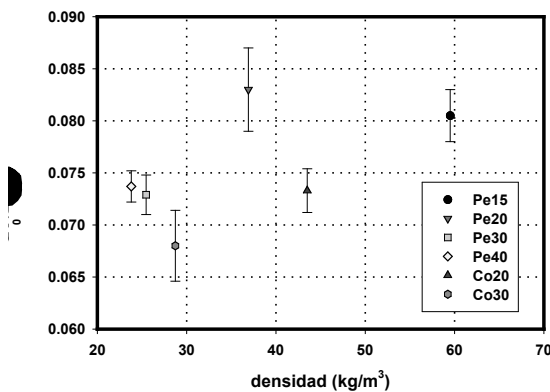


Figura 7.3.1.11: Presión efectiva calculada para todas las planchas, tanto de las espumas con base EVA como para aquellas con base PE, calculada en primer ciclo de carga.

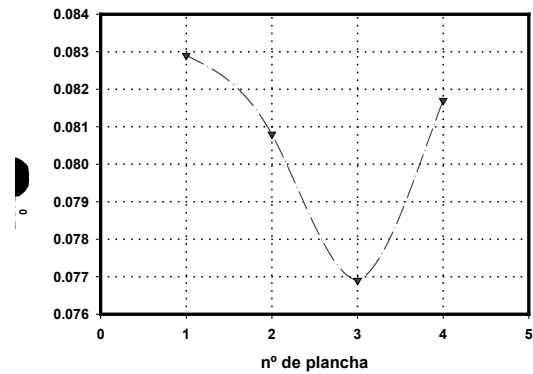


Figura 7.3.1.12 Presión efectiva, calculada en primer ciclo de carga, en función del número de plancha para un bloque de espuma Pe15.

El hecho de que los valores promedio de presión efectiva ilustrados en la figura 7.3.1.11 no presenten una relación con la densidad, puede ser indicativo, en nuestra opinión, del posible papel que pueden jugar los diferentes valores de los coeficientes efectivos de difusión para cada espuma. De hecho, los valores de $P_0(1-2\nu)$ para la espuma Pe15 (figura 7.3.1.12), que es la que presenta un menor coeficiente de difusión efectivo, disminuyen para las planchas interiores con respecto a los que corresponden a las exteriores, apuntando a una menor



presión en la zona central del bloque antes de ser seccionado en forma de planchas.

Debido a la obligada diferencia de tiempo entre la sección de los bloques en planchas y su posterior ensayo, existe una indeterminación asociada al papel jugado por la redifusión del gas hacia el interior de las planchas, que será diferente para cada espuma.

Por último destacaremos la relación entre el término que corresponde al peso del gas en la respuesta mecánica de la espuma frente al peso del que representa al polímero base, medida a través del cociente de ambos (figura 7.3.1.10). En la figura citada se puede observar que el peso del gas en la respuesta mecánica de la espuma, para el mismo valor de deformación, se incrementa a medida que disminuye la densidad, pudiendo estar este hecho en la base del anómalo incremento del esfuerzo de colapso observado en los ensayos de fluencia, para tiempos muy largos, en las espumas de menor densidad.

Así que, una vez descrito el procedimiento para la obtención de los valores de las magnitudes involucradas, a través de la expresión 7.3.1.1 se puede obtener el módulo compresivo de la espuma considerada, siendo, de nuevo, especialmente interesante el análisis del peso de cada uno de los elementos (aristas, paredes y gas) en la respuesta compresiva de la espuma. En las figuras 7.3.1.13 y 7.3.1.14 se presentan valores correspondientes a la parte del módulo normalizado (E/E_s) correspondiente respectivamente a la respuesta de las aristas y paredes, evaluadas ambas a través del modelo de Ashby, para tres geometrías de celda diferentes.

Para las tres geometrías estudiadas, el peso de los mecanismos que involucran a las paredes celulares es mayor que los relativos a las aristas.

La suma de las contribuciones de aristas y paredes, en definitiva, la contribución del polímero base al módulo de la espuma, se representa en 7.3.1.15, observándose un claro predominio de la respuesta de las paredes celulares. Por otra parte el cociente entre el peso de la respuesta del gas y el que corresponde al sólido base, representado en la figura 7.3.1.17 para las tres geometrías de celda citadas, disminuye a medida que aumenta la densidad.

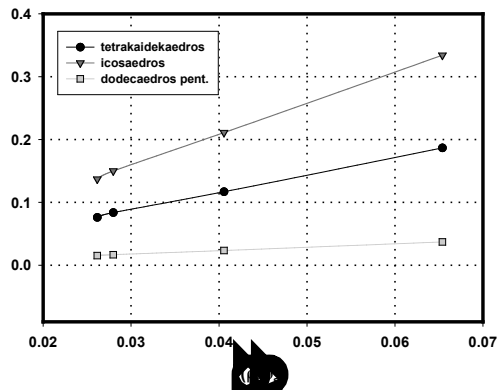


Figura 7.3.1.13: Contribución del mecanismo del pandeo elástico de las aristas al módulo elástico en compresión, calculada para las tres geometrías de celda posibles de las espumas con base PE analizadas.

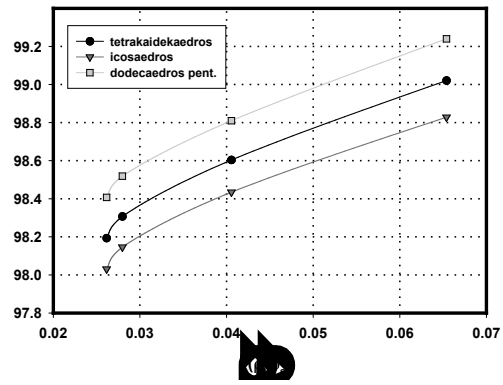


Figura 7.3.1.14: Contribución de la respuesta de las caras al módulo elástico en compresión, calculada para las tres geometrías de celda posibles en las espumas con base PE.

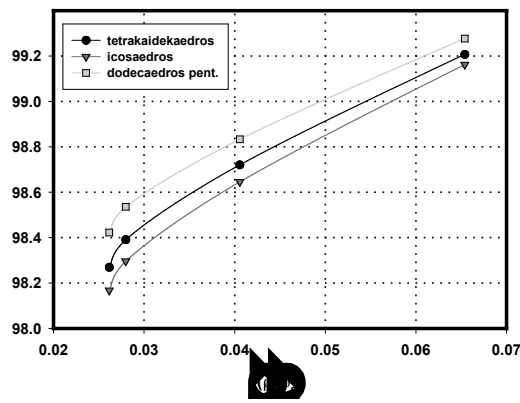


Figura 7.3.1.15: Suma de las contribuciones de los mecanismos correspondientes a las aristas y las caras al módulo elástico en compresión (contribución del polímero base para tres estructuras), calculada para las tres geometrías de celda posibles de las espumas con base PE analizadas.

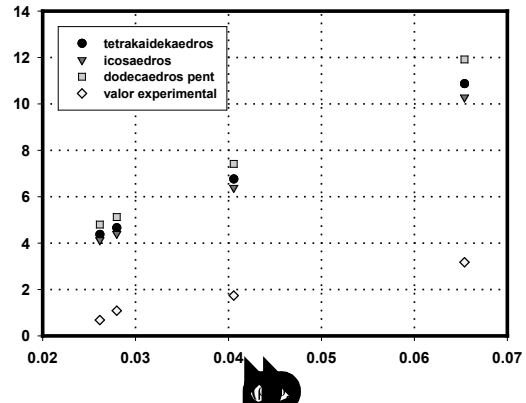


Figura 7.3.1.16: Comparativa entre los valores del módulo elástico en compresión teóricos y experimentales, calculados para las tres tipos de estructura de celda posibles para las espumas con base PE analizadas.

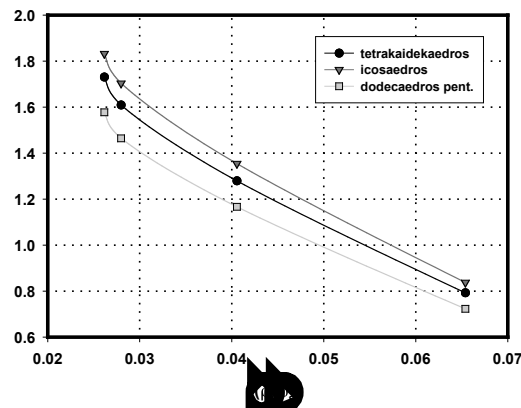


Figura 7.3.1.17: Evolución del peso relativo de la compresión del gas contenido en las celdas en el módulo elástico frente a la respuesta del polímero base (aristas y paredes), para las tres geometrías de celda posibles en las espumas con base PE analizadas.

Los valores del módulo en compresión medidos experimentalmente y los predichos teóricamente por el modelo de Ashby, en las condiciones citadas en los párrafos precedentes, se representan en la figura 7.3.1.16, en la que se puede observar que la teoría sobrestima los valores de E_f para las tres geometrías de celda propuestas.

También se recorrió el camino en el sentido inverso, esto es, se planteó la pregunta de cuál serían los valores de E_s correspondientes a las espumas analizadas que harían coincidir los valores proporcionados por el modelo y los que se observan experimentalmente. En la figura 7.3.1.18 se representan estos valores para E_s correspondientes a las espumas con base PE, en primer ciclo de carga, para las tres geometrías de celda propuestas.

Se observa una evolución de E_s con la densidad relativa de la espuma, que en principio puede ser atribuible a tres causas:

- i) Fallos en el modelo.
- ii) Diferencias en la morfología cristalina del polímero base.
- iii) Efecto de los residuos sobre las propiedades mecánicas.

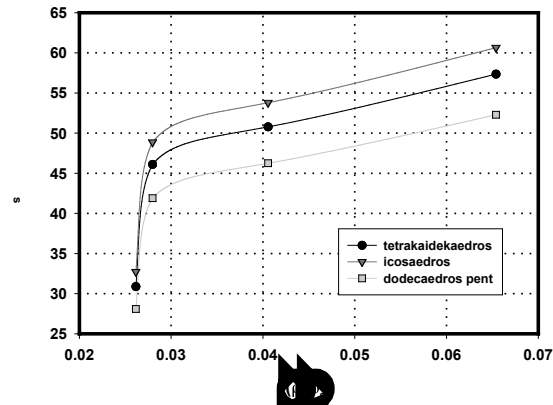


Figura 7.3.1.18: Módulo elástico para el polímero base calculado a través del modelo de Ashby a partir de los valores medidos del módulo elástico en compresión de las espumas con base PE analizadas, calculado para las tres tipos de poliedros posibles.

En cuanto a la posibilidad de la existencia de fallos en el modelo, diremos que éstos pueden tener su origen principal en la definición de la fracción de masa en las aristas f_s , o por la confusión de los mecanismos de deformación que operan en aristas y caras. En nuestro caso se propuso un nuevo método para el cálculo del valor f_s , cuidadosamente definido, que no presupone ninguna geometría de celda. Con respecto a la segunda fuente de errores en el modelo, los mecanismos microscópicos de deformación, en el caso de las aristas sólo se tuvo en cuenta su posible pandeo elástico, despreciando en primera aproximación la torsión, el posible efecto de la conectividad, el empotramiento y la libertad de rotación de los extremos de las mismas.

En la figura 7.3.1.19 se representan, primero la cara de una celda sin deformar, y deformada por una compresión y tracción macroscópicas, detallándose, en la medida de lo posible sin entrar en excesivos detalles la génesis del modelo de Ashby. Se observa que aparecen constantes C_3 y C_4 que dependen de la geometría de celda. En nuestros ajustes se tomaron estas constantes como la unidad. Estos valores vienen determinados por el hecho de

que cuando $f_s \rightarrow 0$, es de esperar que $\frac{E_f}{E_s} \rightarrow \frac{\rho_f}{\rho_s}$ y que cuando $f_s \rightarrow 1$, debería

ser $\frac{E_f}{E_s} \rightarrow 1$, lo que sugiere que $C_3 \approx C_4 \approx 1$.

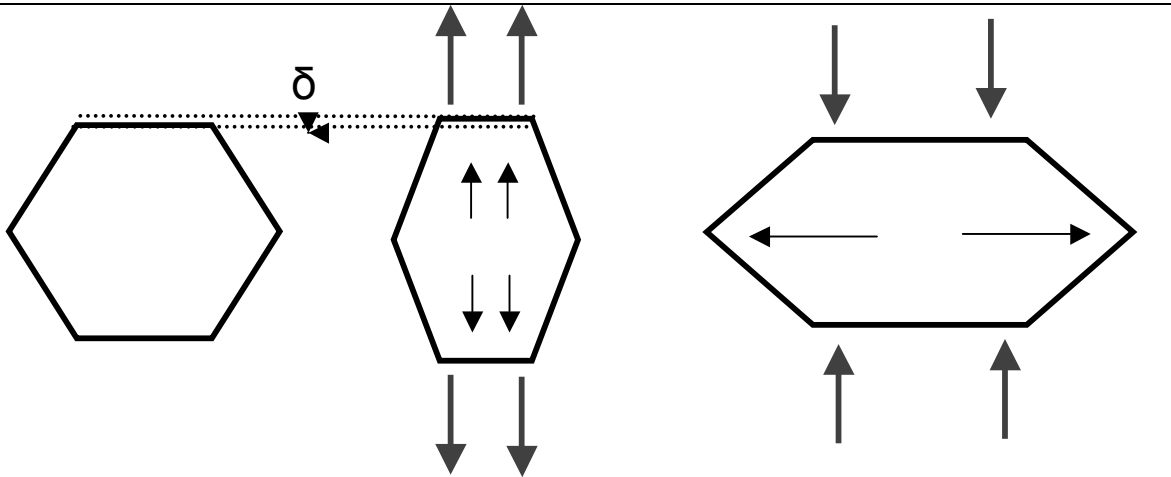


Figura 7.3.1.19: Cuando una espuma de celda cerrada se carga en compresión, el pandeo de las aristas causa un estiramiento de las caras, en dirección perpendicular a la que se produce cuando la carga que sufre la espuma es de tracción. La fuerza F causa un desplazamiento δ del borde de la cara. Si suponemos por simplicidad, que las cargas aplicadas son tales que la estructura está cargada en su zona elástica, entonces se efectúa un trabajo contra las fuerzas de restitución que ejercen las aristas flectadas y la cara estirada. El primer término es proporcional a $\frac{1}{2}S\delta^2$, donde S es la constante de rigidez: $S \propto \frac{E_s I}{l^3}$, siendo l la longitud del lado de la cara (de la arista) y I el segundo momento de la sección normal de la arista. El segundo término es proporcional a $\frac{1}{2}E_s \varepsilon^2 V_f$, donde ε es la deformación causada por el estiramiento de la cara y V_f es el volumen de sólido en la cara. Llamando t_e y t_f respectivamente al diámetro de la arista y al espesor de pared, se puede demostrar que [Gibson y Ashby, (1997)] $\varepsilon \propto \delta/l$ y $V_f \propto l^2 t_f$, de forma que:

$$\frac{1}{2}F\delta = \frac{\alpha E_s I \delta^2}{l^3} + \beta E_s \left(\frac{\delta}{l}\right)^2 l^2 t_f$$

Por otra parte $I \propto t_e^4$ y $E_f \propto \frac{(F/l)^2}{\delta/l}$ de forma que al final tenemos que:

$$\frac{E_f}{E_s} = \alpha' \frac{t_e^4}{l^4} + \beta' \frac{t_f}{l}$$

Pero para espumas de celda cerrada se cumple que [Gibson y Ashby, (1997)]:

$$\frac{\rho_f}{\rho_s} = C_1 \frac{t_f}{l} \text{ y } \frac{\rho_f}{\rho_s} = C_2 f_s \left(\frac{t_e}{l}\right)^2$$

Con lo que al final se obtiene:

$$\frac{E_f}{E_s} = C_3 f_s^2 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^2 + C_4 (1 - f_s) \frac{\rho_f}{\rho_s}$$



La segunda causa de incertidumbre en los valores proporcionados por el modelo es la posibilidad de diferencias en la morfología cristalina entre la plancha sólida y las espumas, que afecten a los valores de E_s , pudiendo evolucionar esta diferencia con el grado de expansión, es decir, con la densidad. Por otra parte no debemos olvidar que el espesor de pared en las espumas estudiadas es del orden de una micra y que en ellas, el polímero base ha sufrido un importante proceso de calentamiento y expansión lo que ha podido afectar tanto a la orientación como al tamaño de los cristales [Mills, (2003)].

La última posibilidad que se planteó hace referencia al posible efecto de los residuos sobre la respuesta mecánica del polímero base. En la gráfica 7.3.1.20 reproducimos la figura que se avanzó en el capítulo 5, en la que se representan los valores del contenido en tanto por ciento de polietileno para cuatro espumas con base PE.

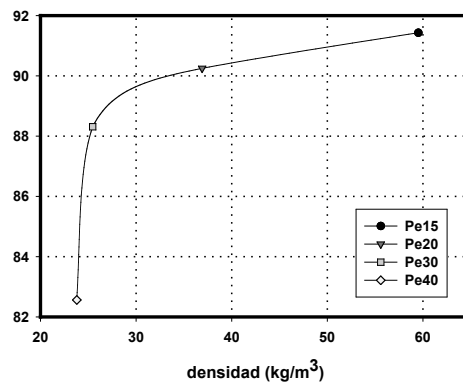


Figura 7.3.1.20: Contenido en tanto por ciento de polietileno en las espumas estudiadas con base PE, calculado a partir de las curvas de TG.

Para intentar determinar en qué medida esta posible correlación del valor de E_s con el grado de expansión dependía del contenido de residuos en la espuma, se analizó el comportamiento en compresión de 7 tipos de espumas con base PE producidas mediante el proceso que se denominó en el capítulo 4, “método autoclave”, y que se basa en la disolución de nitrógeno gaseoso a alta presión en la plancha sólida. Este proceso se caracteriza por producir una



estructura celular homogénea e isotrópica y libre de restos de agente espumante, que es la principal fuente de residuos en las espumas.

En la figura 7.3.1.21 se sitúan los valores de E_s para estos 7 tipos de espumas, observándose, de nuevo, la tendencia al aumento del módulo base a medida que aumenta la densidad relativa de la espuma considerada.

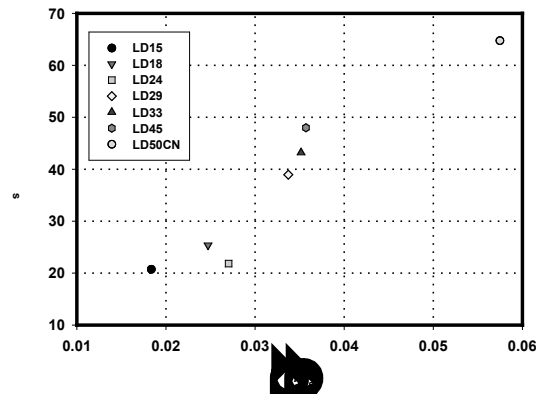


Figura 7.3.1.21: Módulo elástico para el polímero base calculado a través del modelo de Ashby a partir de los valores medidos del módulo elástico en compresión para espumas con base LDPE producidas mediante el proceso de disolución de nitrógeno en la plancha sólida, proceso éste que no deja residuos en la espuma. En este caso en la nomenclatura de las espumas analizadas, el número que acompaña al LD representa la densidad nominal de la espuma.

De manera que, aun admitiendo que la presencia de restos diferentes del polímero base pueda afectar a las propiedades mecánicas del sólido base, los datos mostrados en la figura 7.3.1.21 parecen indicar que entre los otros dos factores señalados, las posibles diferencias morfológicas o los fallos en el modelo, o algún factor desconocido, ha de estar la causa de esta dependencia de E_s con la densidad relativa.

Una relación especialmente interesante, desde el punto de vista de las aplicaciones, es aquella que nos muestra la dependencia de los diferentes parámetros estudiados con el número de ciclo de carga.

En el caso del parámetro que nos ocupa, el módulo de elasticidad en compresión, en la figura 7.3.1.22 se representa su valor promedio a través de todas las planchas, en función del número de ciclo. En todas las espumas estudiadas el módulo disminuye con el número de ciclo de carga, siendo destacable que, mientras para los materiales con base PE analizados: Pe15,



Pe20, Pe30 y Pe40 los valores de E^5/E^1 valen respectivamente 0.244, 0.251, 0.224 y 0.30, este mismo parámetro para las espumas con base EVA estudiadas, Co20 y Co30 es respectivamente 0.383 y 0.515, (figura 7.3.1.23) lo que habla del relativo carácter elastomérico de estas últimas con respecto de las primeras. Este hecho es de una gran importancia en las aplicaciones en las cuales se someta a las espumas a cargas cíclicas o a impactos repetidos que puedan mermar su capacidad de absorción de energía mecánica.

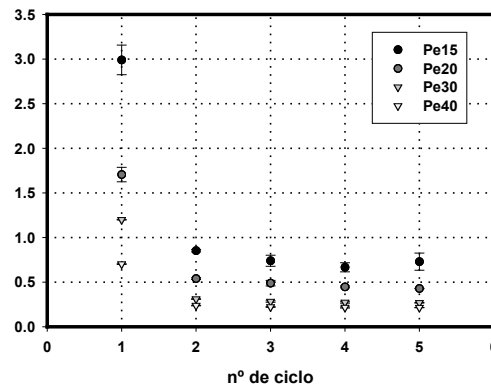


Figura 7.3.1.22: Evolución de los valores experimentales del módulo elástico de las espumas con base PE analizadas, en función del número de ciclo de carga.

En el caso de los valores del módulo elástico para los materiales con base EVA, solamente se señalará que su valor promedio, a través de las planchas, en primer ciclo de carga, aumenta a medida que lo hace el valor de densidad promedio del bloque (figura 7.3.1.23), y que los valores del módulo para estas espumas son notablemente inferiores a los que corresponderían a espumas con base PE e igual densidad.

Por último, y para una completa caracterización de las espumas analizadas en compresión, se calcularon, de nuevo en base al modelo de Ashby, sus valores del módulo de elasticidad en cizalla (G_f). Para ello se utilizó una expresión proporcionada por el modelo:

$$\frac{G_f}{E_s} \approx \frac{3}{8} \left[f_s^2 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2 + (1 - f_s) \frac{\rho_f}{\rho_s} \right] \quad (7.3.1.2)$$

Para los valores del módulo correspondiente al polímero base (E_s) se utilizaron los que se presentan en la última parte de los párrafos anteriores,



que hacen coincidir para las tres geometrías de celda estudiadas, los valores del módulo compresivo teórico con el medido para cada espuma. En la figura 7.3.1.25 se representan los valores obtenidos para las espumas con base PE, que evidentemente siguen la tendencia característica que presentaban los módulos en compresión de las espumas, porque no hay que olvidar que el cociente de estas dos magnitudes es una constante relacionada con el coeficiente de Poisson.

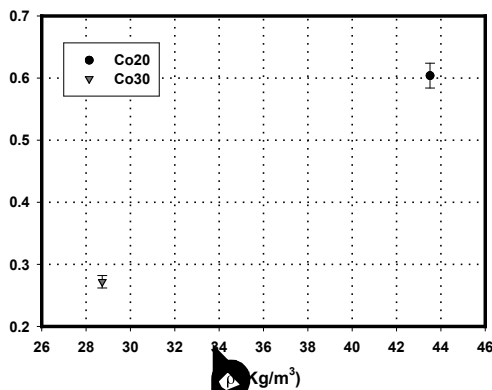


Figura 7.3.1.23: Promedio de los valores del módulo de elasticidad en compresión, correspondientes a todas las planchas, en primer ciclo de carga para las espumas con base EVA, en función de la densidad promedio para cada material.

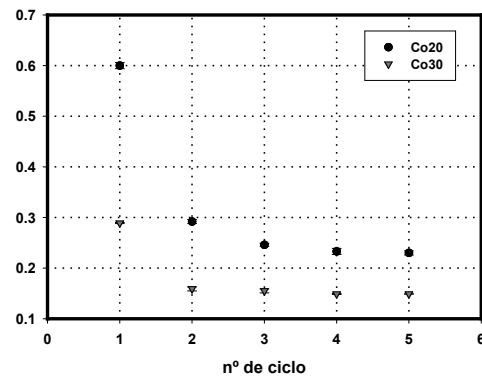


Figura 7.3.1.24: Evolución de los valores experimentales del módulo elástico de las espumas con base EVA analizadas, en función del número del ciclo de carga.

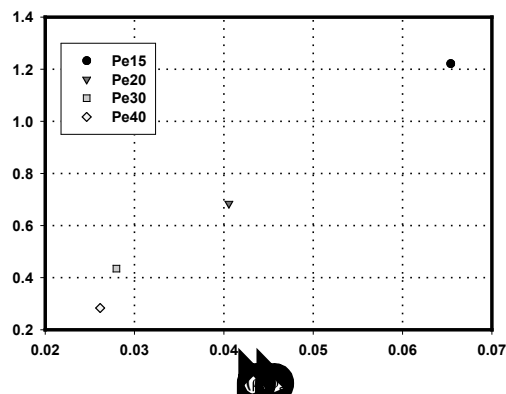


Figura 7.3.1.25: Valores del módulo elástico en cizalla para las espumas con base PE.



7.3.2 Esfuerzo de Colapso.

Se tomó como valor para el esfuerzo de colapso correspondiente al ciclo i -ésimo, (σ_c^i) , la tensión correspondiente al punto de corte de las dos tangentes a la curva, trazadas, la primera en la parte inicial de la misma (zona elástica) y la segunda en la meseta siguiente (zona de “plateau”).

De nuevo, como en el caso del módulo de elasticidad en compresión, los valores del esfuerzo de colapso para las espumas Pe15, Pe20 y Pe30, en primer ciclo de carga, aumentan de forma aproximadamente lineal a medida que aumenta la densidad, mientras que el valor correspondiente al material Pe40 cae ligeramente por debajo de esta tendencia. Esto se aprecia, tanto en el caso de que comparemos los valores para los cuatro materiales, para un número de plancha fijo, esto es, para una profundidad dada en el bloque de espuma (figura 7.3.2.1), como si calculamos los valores promedios de σ_c que proporcionan todas las planchas, comparándolos para las diferentes espumas (figura 7.3.2.2).

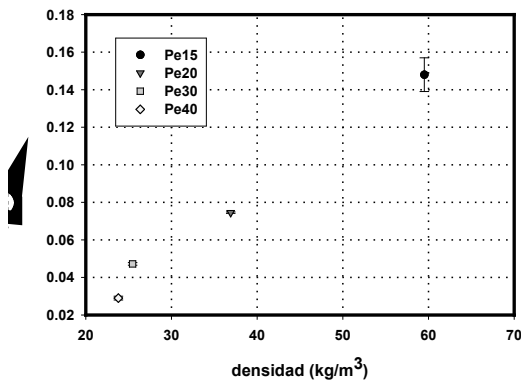


Figura 7.3.2.1: Valores del esfuerzo de colapso para espumas con base PE correspondientes a la primera plancha en primer ciclo de carga.

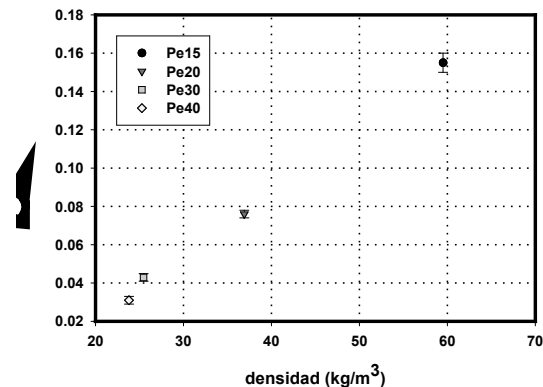


Figura 7.3.2.2: Valores del esfuerzo de colapso calculados como el promedio de los obtenidos en todas las planchas para el primer ciclo de carga.

Es muy interesante comparar los valores promedio a todas las planchas del esfuerzo de colapso (figura 7.3.2.2) con los que proporciona el modelo de compresión isoterma (figura 7.3.2.3), presentado en el capítulo anterior, válido en la zona post-colapso. En esta correlación se considera que en la respuesta



de la espuma aparecen dos términos, el primero relacionado con el polímero base y el segundo con la parte del esfuerzo mecánico soportado por la compresión del gas contenido en las celdillas.

$$\sigma = \sigma_c + \frac{P_0(1-2\nu)\varepsilon}{1-\varepsilon-\rho_f/\rho_s}$$

de forma que la ordenada en el origen correspondiente a la representación del esfuerzo compresivo (σ) en función de la deformación volumétrica

$$\left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon-\rho_f/\rho_s}\right)$$

nos dará un valor para σ_c .

Los valores para el esfuerzo de colapso, calculados a partir de los datos experimentales, con este modelo (figura 7.3.2.3) son menores que los medidos experimentalmente.

Este hecho puede ser debido a dos causas:

- i) El efecto de la velocidad de deformación.
- ii) El efecto del gas contenido en las celdas en la zona de pequeñas deformaciones.

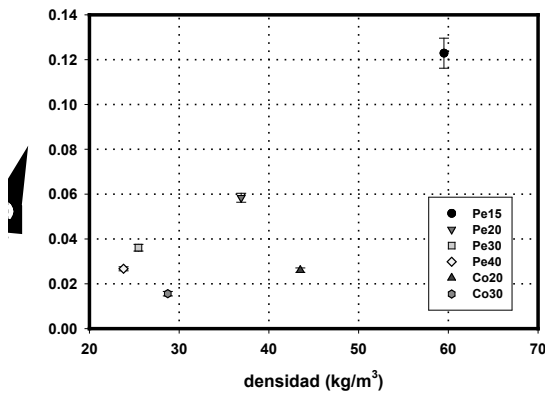


Figura 7.3.2.3: Valores del esfuerzo de colapso, calculados a través del modelo de compresión isoterma, para el primer ciclo de carga, en espumas con base PE y EVA.

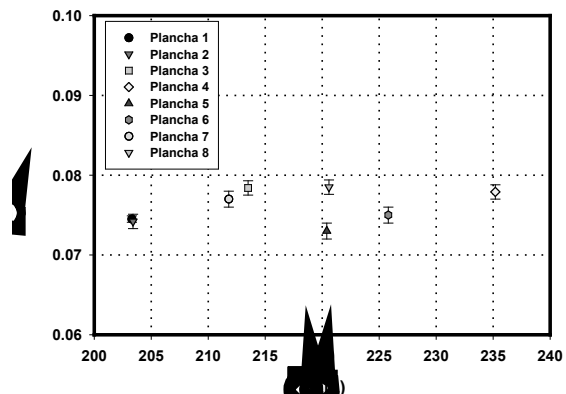


Figura 7.3.2.4: Esfuerzos de colapso correspondientes a la espuma Pe20, en función del diámetro de celda en la dirección z, para el primer ciclo de carga.

Sobre la primera causa probable, diremos que el modelo de compresión isoterma supone que la compresión es cuasiestática, despreciando el efecto de la velocidad de deformación. Por otra parte es conocido fenomenológicamente que el esfuerzo de colapso aumenta a medida que lo hace la velocidad de



deformación en ensayos de compresión a baja velocidad [Gibson y Ashby, (1997)], [Rodríguez-Pérez, (1998)].

Sobre la segunda causa probable, el efecto del gas a pequeñas deformaciones, recordemos que en el modelo de compresión isoterma el valor de σ_c corresponde al efecto, en el límite de deformación nula, del polímero base, mientras que los valores experimentales de este parámetro necesariamente incluyen un término correspondiente a la respuesta del gas contenido en las celdas.

Como en el caso del módulo elástico, se intentó correlacionar los valores del esfuerzo de colapso medidos con una serie de parámetros morfológicos de las espumas analizadas. De esta parte del estudio destacaremos solamente dos hechos: el primero de ellos es que se observó repetidamente que planchas de espumas con diámetros de celda en la dirección z (la de carga) aproximadamente iguales proporcionaban diferentes valores de σ_c (figura 7.3.2.4). El segundo hecho apunta a la linealidad que presentaron los valores de σ_c en función del espesor de pared para las espumas con base PE en primer ciclo de carga (figura 7.3.2.5).

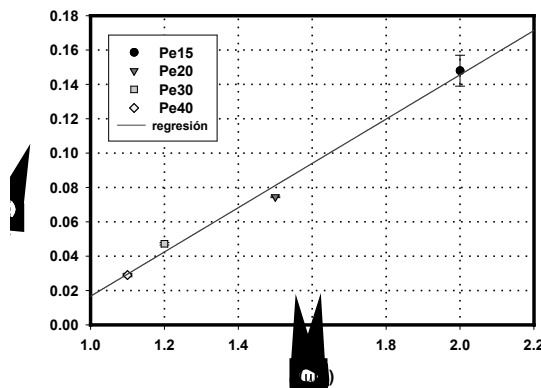


Figura 7.3.2.5: Valores correspondientes al promedio de los esfuerzos de colapso para todas las planchas, en función del tamaño de pared, para espumas PE, en primer ciclo de carga.

De forma breve, y de nuevo desde el punto de vista de la teoría, señalaremos que Gibson y Ashby proponen una aproximación a los valores del esfuerzo de colapso a través de la expresión:



$$\sigma_c \propto E_s \left\{ \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2 \left[1 + \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^{1/2} \right]^2 + \frac{P_0 - P_{at}}{E_s} \right\} \quad (7.3.2.1)$$

Se representaron los valores proporcionados por la citada aproximación, tomando como E_s los valores obtenidos en el apartado anterior, frente a los medidos experimentalmente (figura 7.3.2.6) obteniéndose unas bellas parábolas, para las tres geometrías de celda posibles. También se analizaron los valores calculados para σ_c a través de la citada aproximación, tomando como $E_s = 0.195MPa$, frente a los medidos en los ensayos, obteniéndose de nuevo una parábola. En ambos casos en el segundo término se tomó el valor absoluto de la diferencia entre la presión interna en las celdillas y la atmosférica.

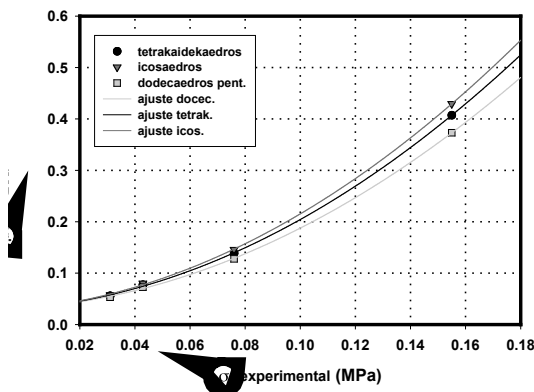


Figura 7.3.2.6: Valores calculados de esfuerzo de colapso para espumas con base PE, a partir de la aproximación de Gibson y Ashby, para las tres geometrías de celda posibles frente a los valores medidos para el mismo parámetro, en primer ciclo de carga.

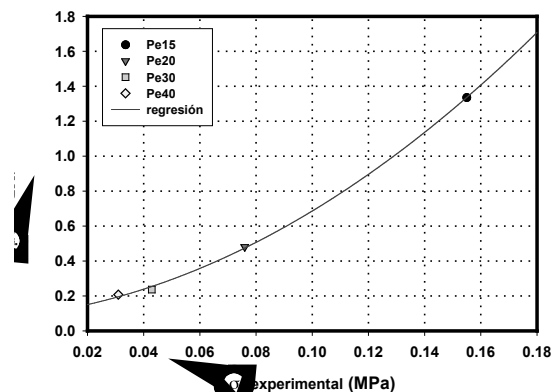


Figura 7.3.2.7: Valores calculados de esfuerzo de colapso, a partir de la aproximación de Gibson y Ashby, frente a los valores experimentales medidos, en espumas con base PE sometidas al primer ciclo de carga.

Representando los valores del esfuerzo de colapso medido experimentalmente (σ_c^{exp}) frente a los predichos por la aproximación de Gibson y Ashby ($\sigma_c^{teorico}$), para las tres geometrías de celda estudiadas, se obtuvieron de nuevo parábolas que para todos los casos considerados podían ser descritas matemáticamente por:



$$\sigma_c^{exp} = \sigma_c^0 + a\sigma_c^{teorico} + b(\sigma_c^{teorico})^2$$

donde σ_c^0, a, b son constantes que dependen de cada espuma estudiada y de su geometría de celda, siendo la primera de ellas, cercana al valor nulo en todos los casos analizados.

Como en el caso del módulo elástico, los valores de σ_c disminuyen en función del número de ciclo tanto para aquellas espumas con base PE como para las que tiene base EVA, ajustándose a funciones del tipo $\sigma_c = \sigma_c^0 + ae^{-bn}$, donde a, b y σ_c^0 son constantes diferentes para cada tipo de espuma y n es el número de ciclo de carga.

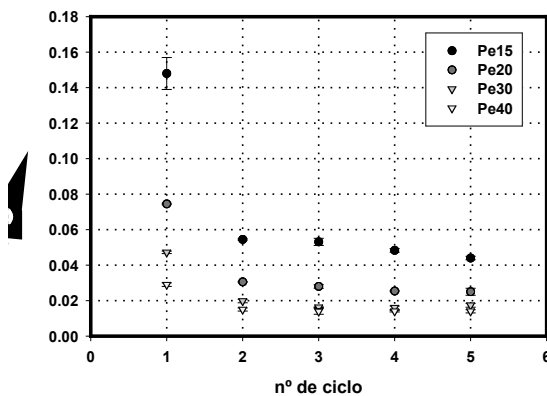


Figura 7.3.2.8: Evolución con el número de ciclo del esfuerzo de colapso para probetas de espumas PE tomadas de las planchas 1.

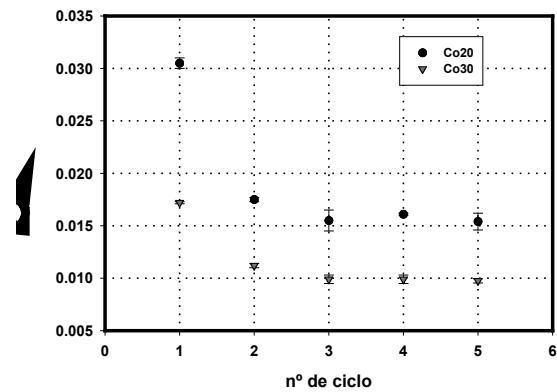


Figura 7.3.2.9: Evolución con el número de ciclo de los valores de esfuerzo de colapso de espumas con base EVA correspondientes a las planchas 1.

En la tabla 7.3.2.1 se puede observar que los valores del cociente σ^5/σ^1 aumentan a medida que disminuye la densidad, hecho que indica un mayor deterioro de las propiedades de las espumas menos densas cuando estas se someten a cargas repetidas

	Pe15	Pe20	Pe30	Pe40	Co20	Co30
σ^5/σ^1	0.297	0.335	0.368	0.482	0.504	0.566

Tabla 7.3.2.1: Valores del cociente entre los esfuerzos de colapso correspondientes al quinto y primer ciclo para las espumas analizadas.

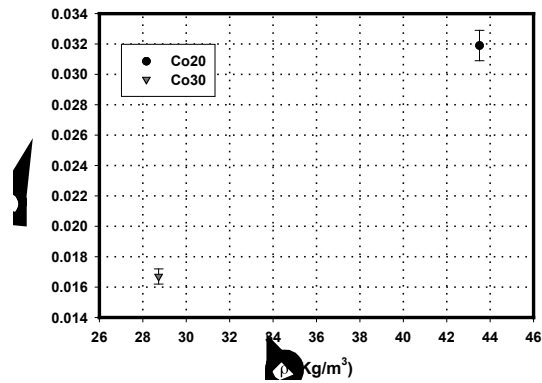


Figura 7.3.2.10: Valores del esfuerzo de colapso promediados a las ocho planchas, para los materiales Co20 y Co30, en primer ciclo de carga

Por último, señalar que el promedio de los valores del esfuerzo de colapso para todas las planchas, es, en el caso de los materiales Co20 y Co30, notablemente inferior a aquellos para materiales con base PE con densidad similar (figura 7.3.2.10).

7.3.3 Deformación de Colapso.

La deformación de colapso para el ciclo i -ésimo (ϵ_c^i) se obtuvo a partir de las curvas $\sigma - \epsilon$ como el valor correspondiente al punto de colapso definido en el apartado anterior.

Destacaremos que se observó que los valores de este parámetro variaban notablemente de unas planchas a otras, y que, si bien no se observaron tendencias claras en las planchas individuales (figura 7.3.3.1), al efectuar el promedio de los valores a todas las planchas (figura 7.3.3.2) se apreciaba una correlación lineal entre la deformación de colapso y la densidad.

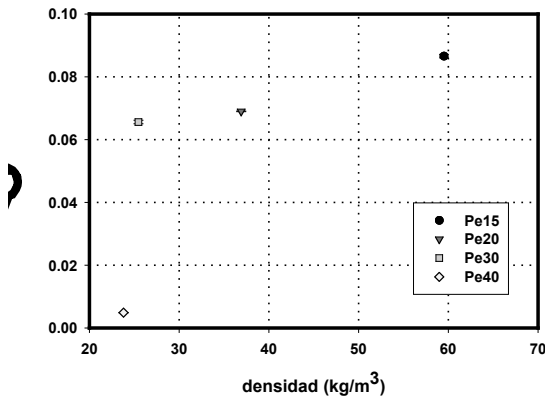


Figura 7.3.3.1: Deformaciones de colapso correspondientes a las primeras planchas de espumas con base PE en primer ciclo de carga.

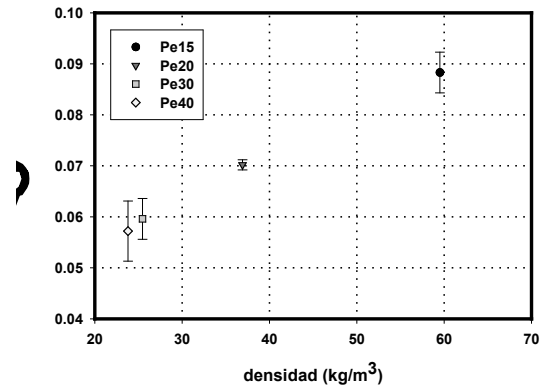


Figura 7.3.3.2: Valores promedios de la deformación de colapso en espumas con base PE para el primer ciclo de carga.

En el caso de los valores de ϵ_c para las espumas Co20 y Co30 (figura 7.3.3.3) éstos caen dentro de la tendencia de variación con la densidad marcada por las que tiene base PE.

Para las espumas analizadas, aproximando la zona de proporcionalidad entre σ y ϵ por una recta (ver detalle en la figura 7.3.1.2), y desplazando el origen de deformaciones para que la compresión comience en $\epsilon = 0$ se cumple que $\sigma_c = E_f \epsilon_c^*$, donde ϵ_c^* se lee “deformación de colapso corregida”.

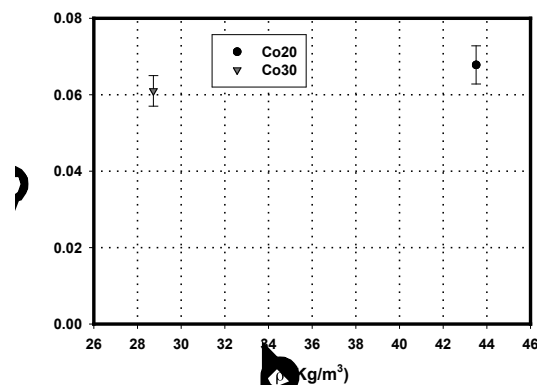


Figura 7.3.3.3: Valores promedios de la deformación de colapso para espumas con base EVA en primer ciclo de carga.

Por último señalaremos que la deformación de colapso, corregida a través de los valores de deformación remanente, para que al comienzo de cada



ciclo de carga su valor fuese nulo, se mantuvo aproximadamente constante o disminuyó ligeramente en los cinco ciclos de carga analizados.

7.3.4 Esfuerzo de Plateau.

Se definió el esfuerzo de “plateau”, (σ_p^i) , correspondiente al ciclo i -ésimo como el esfuerzo correspondiente al punto de corte de la tangente a la curva trazada en la meseta o “plateau” con el eje de esfuerzos

Se observó que los valores de este parámetro variaban poco de unas planchas a otras, y que tanto la tendencia de éstos en las planchas individuales (figura 7.3.4.1), como las que presentaban los promedios de los mismos a través de las planchas (figura 7.3.4.2) eran similares.

Por otra parte, la meseta en los diagramas $\sigma - \varepsilon$ en compresión es más marcada para las espumas con mayor densidad, aumentando su pendiente a medida que disminuye la misma. Este hecho está cualitativamente de acuerdo con lo previsto por el modelo de compresión isoterma, que en el régimen “post-colapso”, precisamente la que corresponde a la zona de “plateau” predice que la mayor parte del esfuerzo mecánico aplicado está soportado por la sobrepresión generada en el interior de las celdillas, que como se demostró en el capítulo 6 de esta memoria valía, según el citado modelo:

$$P' = P - P_0 = \frac{P_0 \varepsilon (1 - 2\nu)}{1 - \varepsilon - \rho_f / \rho_s}$$

Término que evidentemente será mayor cuanto mayor sea el peso del gas en la respuesta mecánica de la espuma considerada y que aumenta con la deformación, mientras que el término relativo a la contribución del polímero base se tomó como una constante. Recordando la relación representada en la figura 7.3.1.10 entre el peso del polímero y el del gas en la respuesta compresiva, es evidente que para las espumas de baja densidad, el modelo predice un mayor peso del gas, para la misma deformación.

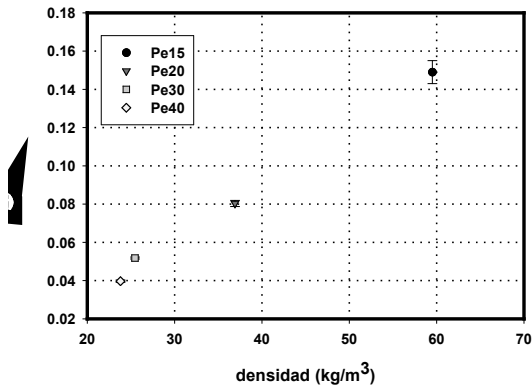


Figura 7.3.4.1: Valores del esfuerzo de plateau para las primeras planchas, en primer ciclo de carga de espumas PE.

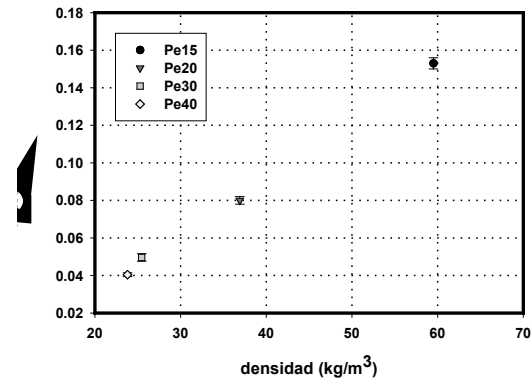


Figura 7.3.4.2: Promedios de los valores del esfuerzo de plateau a través de todas las planchas en primer ciclo de carga para espumas PE.

El promedio de los valores del esfuerzo de colapso para todas las planchas, correspondiente a los materiales Co20 y Co30 (figura 7.3.4.3), es inferior a aquellos para materiales con base PE con densidad similar, cayendo hasta menos de la mitad del valor que presentan éstos.

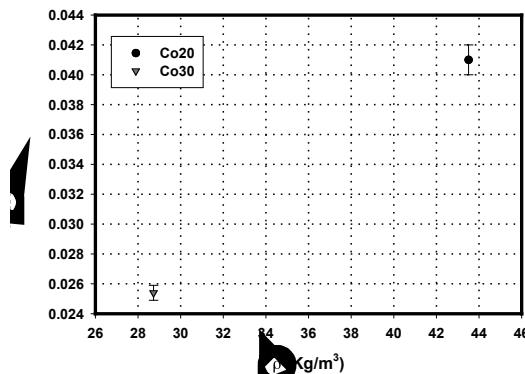


Figura 7.3.4.3: Promedios de los valores de los esfuerzos de plateau a través de todas las planchas en primer ciclo de carga para espumas con base EVA.

Por último, señalaremos que se observó, en todas las espumas estudiadas, un aumento de la pendiente de la zona de “plateau” con el ciclo de carga (figura 7.3.4.4). A partir del primer ciclo de carga, una gran parte de la estructura de la espuma ha colapsado, y el gas aumenta su papel en la respuesta mecánica compresiva.



Este importante aumento de la pendiente de la curva $\sigma - \varepsilon$ en esta zona hace realmente difícil la definición precisa de un esfuerzo de plateau. Es por ello que el estudio sistemático de este parámetro se circunscribió al primer ciclo de carga.

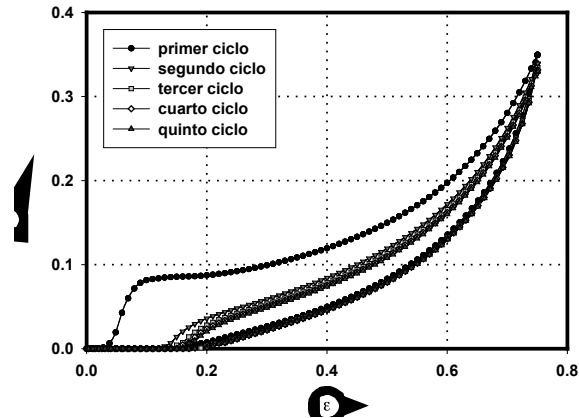


Figura 7.3.4.4: Curvas esfuerzo vs deformación, correspondientes a los cinco ciclos de carga en compresión, para una probeta tomada de la plancha 4 (zona interior del bloque) para una espuma Pe40.

7.3.5 Esfuerzo y Deformación de Fin de Plateau.

La deformación correspondiente al final de la zona de “plateau” para el ciclo i -ésimo (ε_f^i) es la deformación correspondiente al punto de corte entre las dos tangentes trazadas, la primera a la curva en la zona de “plateau” y la segunda correspondiente a la zona en la que comienza el aumento de la pendiente de la curva esfuerzo-deformación (conocida como “zona de densificación”).

Como ya ha sido señalado reiteradamente, este parámetro es difícil de medir en la práctica, pero su determinación es de gran importancia debido a que, delimita la zona en la cual el material es capaz de absorber energía en compresión, deformándose en condiciones aproximadas de tensión constante. El esfuerzo de fin de plateau, (σ_f^i) es aquel que corresponde al punto de corte con el eje de esfuerzos de la recta, paralela al eje de deformaciones, trazada por el punto de corte entre la vertical que pasa por (ε_c^i) y la curva ($\sigma - \varepsilon$).

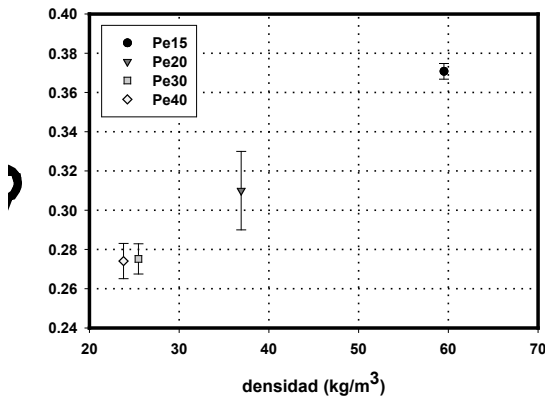


Figura 7.3.5.1: Valor del promedio de la deformación para el final de la zona de plateau, en el caso de materiales PE.

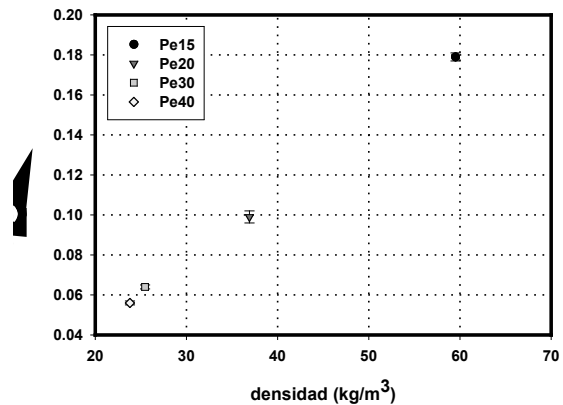


Figura 7.3.5.2: Valor del promedio de la tensión que corresponde al final de la zona de plateau, en el caso de materiales PE.

En la figura 7.3.5.1 se representa el aumento lineal de los valores promedios de la deformación de fin de plateau, en espumas con base PE, sometidas al primer ciclo de carga, en función de su densidad. También se ha comprobado que, en las citadas espumas, los valores de la tensión de final de plateau aumentan de forma aproximadamente lineal con la densidad (figura 7.3.5.2)

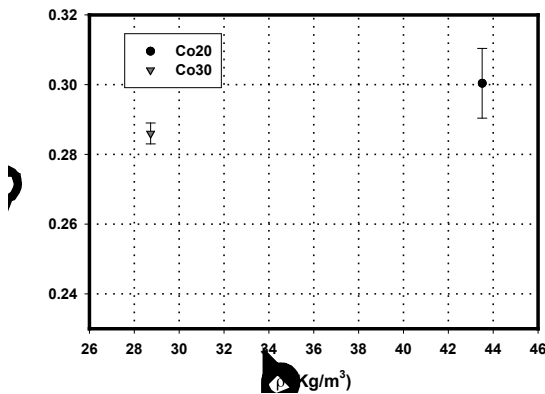


Figura 7.3.5.3: Valor del promedio de la deformación para el final de la zona de plateau, en el caso de materiales EVA.

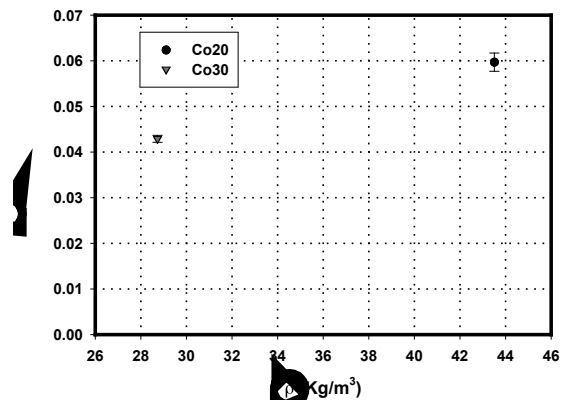


Figura 7.3.5.4: Valor del promedio de la tensión correspondiente al final de la zona de plateau, en el caso de materiales EVA.

Para el caso de los valores de ϵ_f y σ_f , el primer parámetro para las espumas Co20 y Co30 (figura 7.3.5.3) cae aproximadamente dentro de la tendencia de variación con la densidad marcada por las que tiene base PE, mientras que el segundo presenta valores menores que los de las espumas con base PE y densidad similar (figura 7.3.5.4).



Finalmente, es interesante señalar, para hacer algo menos crípticos algunos de los comentarios de párrafos anteriores, que desde el punto de vista de las aplicaciones que involucran absorción de energía mecánica de forma controlada, lo que interesa es una zona de plateau lo más amplia y plana posible, y una tensión de plateau lo más baja posible.

7.3.6 Resistencia a la Compresión al 75% de Deformación.

Se denominó resistencia a la compresión al 75% de deformación para el ciclo i -ésimo (σ_{75}^i) a la tensión correspondiente a una deformación del 75%.

Siguiendo el mismo programa que en los apartados anteriores, diremos que, tanto los valores de resistencia al 75% de deformación, para planchas individuales (figura 7.3.6.1) como sus valores promedios (figura 7.3.6.2) aumentan de forma aproximadamente lineal a medida que lo hace la densidad, en primer ciclo de carga, para las espumas analizadas.

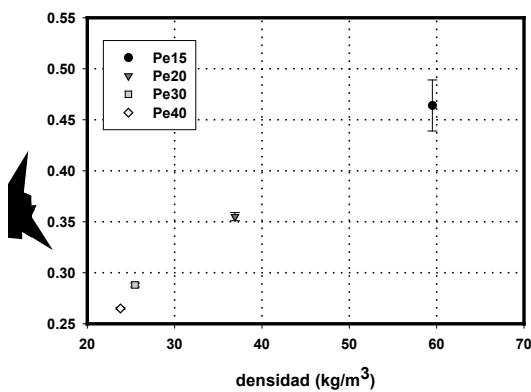


Figura 7.3.6.1: Valores de la tensión para el 75% de deformación de probetas de la primera plancha, para el primer ciclo de carga en espumas PE.

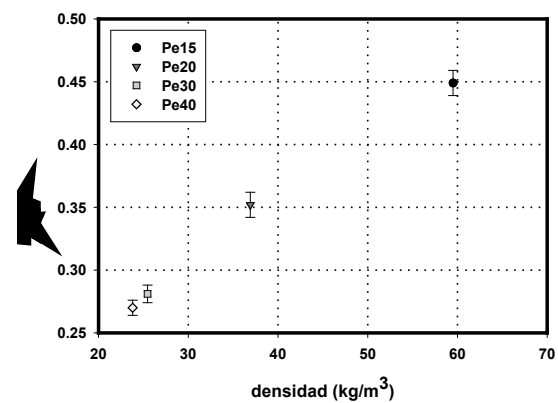


Figura 7.3.6.2: Valores promedio de la tensión al 75% de deformación en espumas con base PE para el primer ciclo de carga.

Del estudio correspondiente a la variación con los parámetros morfológicos, no podemos por menos que señalar el marcado comportamiento lineal del parámetro que nos ocupa, con el espesor de pared (figura 7.3.6.3), o con el tamaño promedio de celda, tanto en las planchas individuales como para los valores promedios (figura 7.3.6.4).

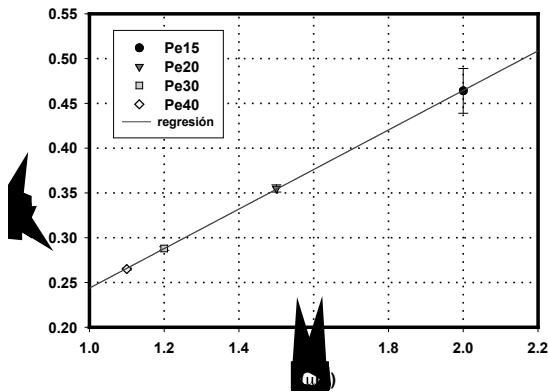


Figura 7.3.6.3: Valores de tensión correspondiente al 75% de deformación para las espumas con base PE, en función del espesor de pared, en primer ciclo de carga.

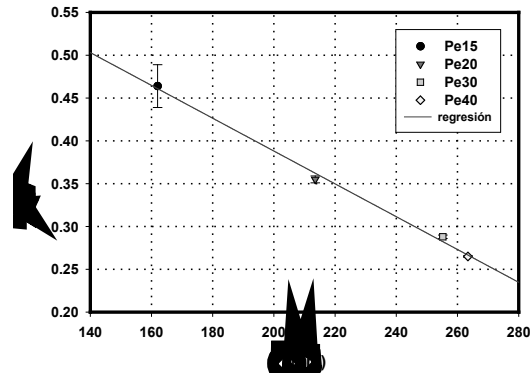


Figura 7.3.6.4: Valores de tensión correspondiente al 75% de deformación para las espumas con base PE, en función del tamaño de celda, en primer ciclo de carga.

Los valores para el parámetro estudiado, en las espumas con base EVA (figura 7.3.6.5) en función de la densidad, caen por debajo de la recta que representa los valores para las espumas con base PE.

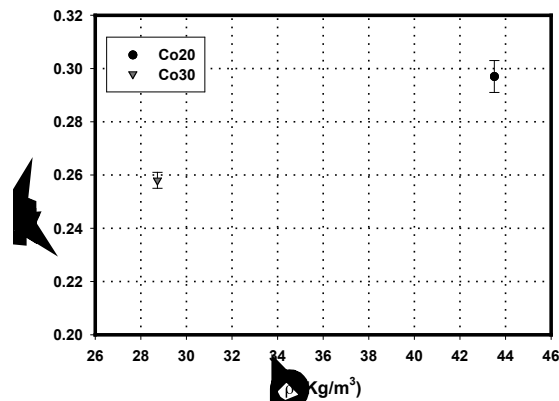


Figura 7.3.6.5: Valores promedio de la tensión al 75% de deformación en espumas con base EVA para el primer ciclo de carga

Como en los casos del módulo elástico y de σ_c los valores de $\sigma_{75\%}$, disminuyen en función del número de ciclo tanto para aquellas espumas con base PE (figura 7.3.6.6) como para las que tiene base EVA (figura 7.3.6.7). Es remarcable el extraordinario ajuste a funciones del tipo $\sigma_{75\%} = \sigma_{75\%}^0 + ae^{-bn}$, donde a, b y $\sigma_{75\%}^0$ son constantes diferentes para cada tipo de espuma y n es el número de ciclo de carga.

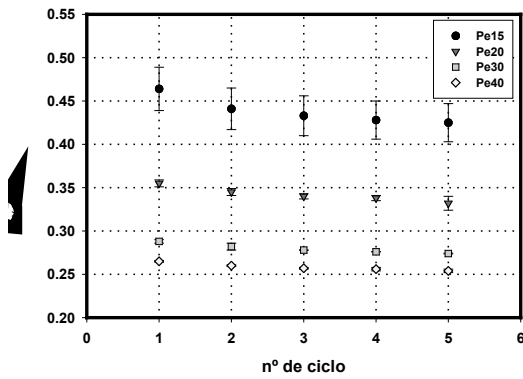


Figura 7.3.6.6: Tensión al 75% de deformación para la plancha 1 de espumas con base PE en función del número de ciclo de carga.

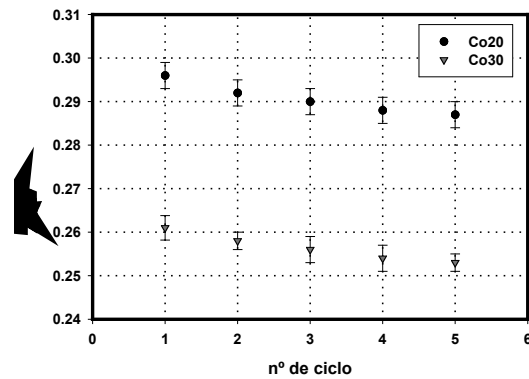


Figura 7.3.6.7: Valores de tensión al 75% de deformación para probetas pertenecientes a la plancha 1 de espumas con base EVA en función del número de ciclo de carga.

7.3.7 Densidades de Energía Absorbida y Disipada Durante la Compresión.

Se calcularon los valores para las densidades de energía disipada y absorbida durante la compresión, correspondientes al ciclo i -ésimo, como las áreas contenidas, respectivamente, en el interior y bajo la curva esfuerzo vs deformación unitaria, para dicho ciclo i -ésimo.

De nuevo, como en los apartados precedentes, se analizó el comportamiento de estos dos parámetros, en las planchas individuales, además de sus promedios a través de todo el bloque.

En el caso de las espumas con base PE, en primer ciclo de carga, se observó en las planchas individuales (figura 7.3.7.1) una dependencia lineal de los valores que corresponden a las espumas Pe15, Pe20 y Pe30 con su densidad, de nuevo situándose los valores para la espuma Pe40 por debajo de esa tendencia. Este mismo comportamiento se observó en el caso de los valores de los promedios para los dos citados parámetros a lo largo de los bloques (figuras 7.3.7.2 y 7.3.7.3), aunque en este caso era menos marcada la diferencia de los valores correspondientes a la espuma del tipo Pe40 con respecto a la tendencia dominante en las otras tres.

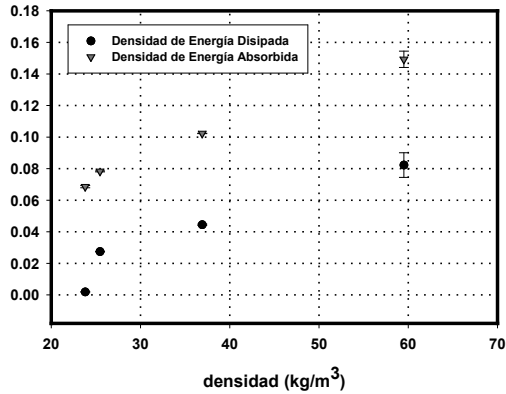


Figura 7.3.7.1: Densidades de energías absorbida y disipada, para probetas pertenecientes a la primera plancha en primer ciclo de carga para espumas PE.

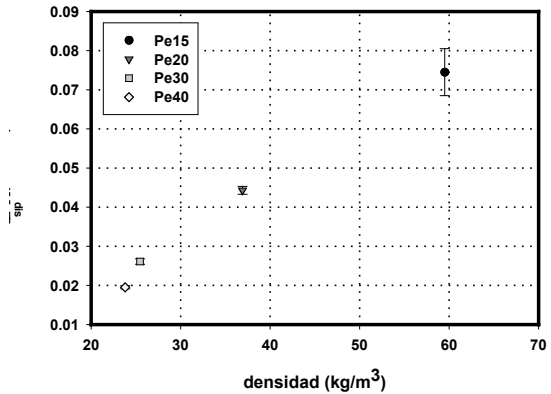


Figura 7.3.7.2: Valores promedios para la densidad de energía disipada, en primer ciclo de carga para espumas PE.

En cuanto al estudio de la posible dependencia de las densidades de energía absorbida y disipada durante la compresión de parámetros morfológicos, únicamente señalaremos la correlación lineal para el caso de las espumas con base PE de los valores de la densidad de energía disipada con el incremento del espesor de pared (figura 7.3.7.4). Observando la similitud con las dependencias de la representación en la figura 7.3.7.5 de las mismas densidades de energía, en función del tamaño de celda, apuntaremos que ésta probablemente no hace sino reflejar, de forma indirecta la relación de los parámetros (δ, ϕ) con la densidad de la espuma considerada.

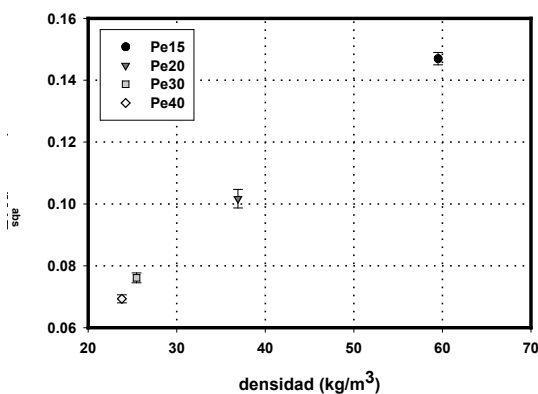


Figura 7.3.7.3: Valores promedios para la densidad de energía absorbida durante el primer ciclo de carga para espumas PE.

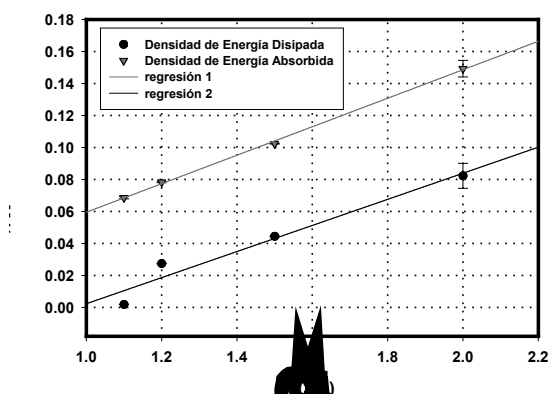


Figura 7.3.7.4: Densidades de energías absorbida y disipada, para probetas pertenecientes a la primera plancha en primer ciclo de carga para espumas PE, en función de su espesor de pared.

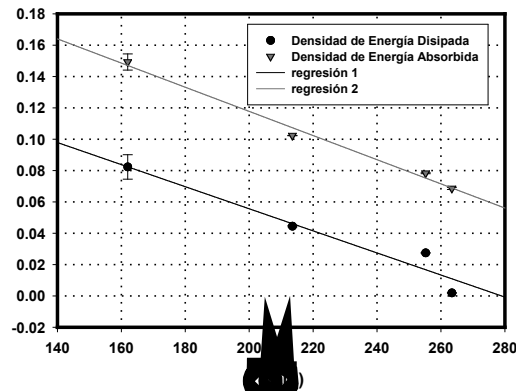


Figura 7.3.7.5: Densidades de energías absorbida y disipada, para probetas PE pertenecientes a la primera plancha, durante el primer ciclo de carga, en función de su tamaño de celda.

Los valores de las densidades de energía disipada y absorbida para el caso de las espumas con base EVA (figuras 7.3.7.6 y 7.3.7.7) están situados por debajo de la tendencia marcada por las espumas con base PE en función de la densidad. No obstante es interesante señalar que el valor de la densidad de energía almacenada de forma elástica durante la compresión, calculada como la diferencia entre la absorbida y la disipada, en el caso de la espuma Co20 (figura 7.3.7.9), cae dentro de la tendencia marcada por aquellas con base PE (figura 7.3.7.8), mientras que los valores para la espuma Co30 se encuentran claramente por debajo de ella.

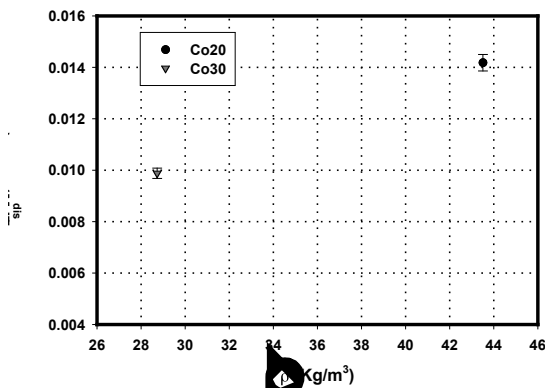


Figura 7.3.7.6: Promedio de valores para la densidad de energía disipada, en el caso de probetas de espumas con base EVA, durante el primer ciclo de carga, en función de su densidad.

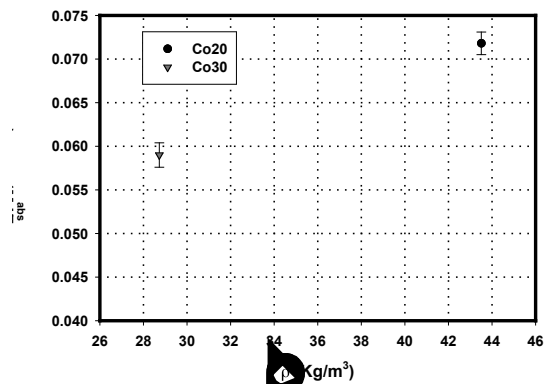


Figura 7.3.7.7: Promedio de valores para la densidad de energía absorbida, en espumas con base EVA, durante el primer ciclo de carga, en función de su densidad.

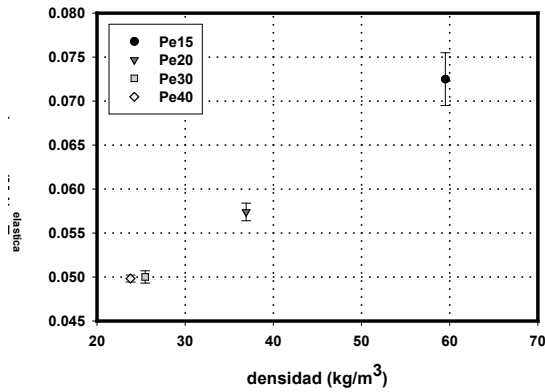


Figura 7.3.7.8: Evolución de los valores experimentales de la densidad de energía almacenada de forma elástica durante la compresión para las espumas con base PE.

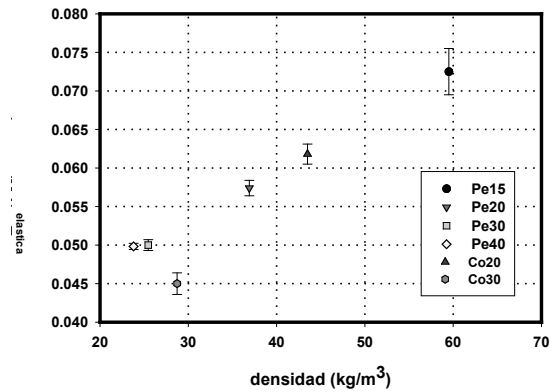


Figura 7.3.7.9: Valores experimentales de la densidad de energía almacenada de forma elástica durante la compresión para las espumas con base PE y EVA.

A partir de los valores para la densidad de energía almacenada de forma elástica, multiplicando por el volumen de la probeta, se obtuvieron los valores para la energía almacenada en primer ciclo de carga. Suponiendo que esta energía admitiese una expresión del tipo $E_{elastica} = \frac{1}{2}kx^2$, donde x es el desplazamiento en metros, se calcularon los valores de k cuyos valores se resumen en la figura 7.3.7.10.

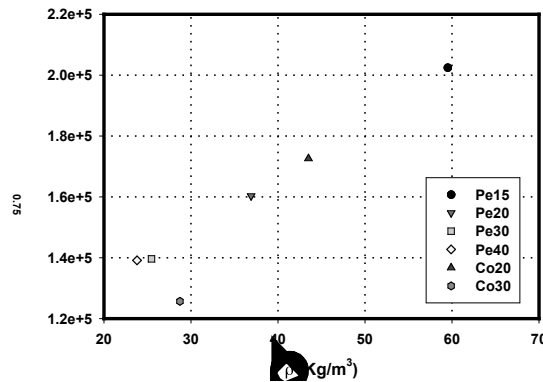


Figura 7.3.7.10: Valores para la constante k , calculados a partir de los promedios para la densidad de energía elástica almacenada, en primer ciclo de carga.

Es destacable la linealidad que presentan los valores para este parámetro en función de la densidad relativa de la espuma, en el caso de las espumas con base polietileno (figura 7.3.7.11).

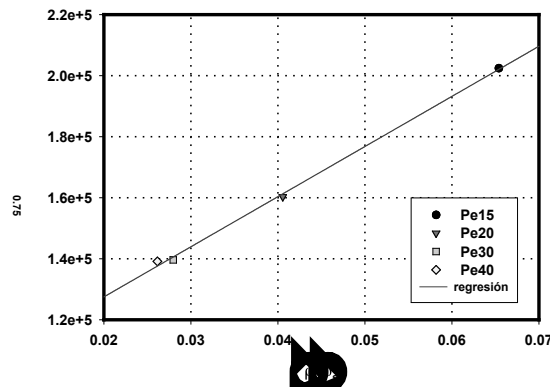


Figura 7.3.7.11: Valores para la constante k , calculados a partir de los promedios para la densidad de energía elástica almacenada, en primer ciclo de carga, para espumas con base PE, en función de la densidad relativa de las mismas.

Como en los casos del módulo elástico los de σ_c , o los de $\sigma_{75\%}$, los valores de densidad de energía disipada y absorbida disminuyen en función del número de ciclo tanto para aquellas espumas con base PE (figuras 7.3.7.12 y 7.3.7.13) como para las que tiene base EVA (figuras 7.3.6.14 y 7.3.7.15), ajustándose bien a funciones del tipo $E_{75\%} = E_{75\%}^0 + ae^{-bn}$, donde $E_{75\%}$ representa la densidad de energía (absorbida o disipada) al 75% de deformación, a, b y $E_{75\%}^0$ son constantes diferentes para cada tipo de espuma y n es el número de ciclo de carga.

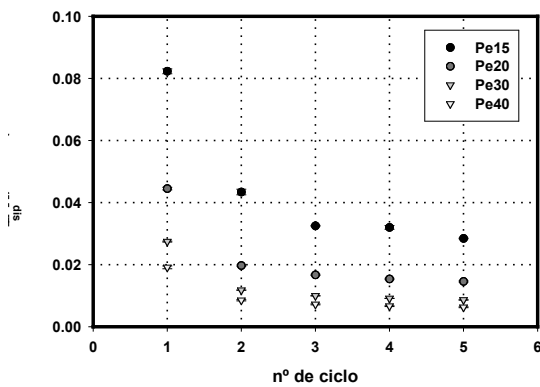


Figura 7.3.7.12: Evolución de los valores experimentales de la densidad de energía disipada para las espumas con base PE analizadas, en función del número de ciclo de carga.

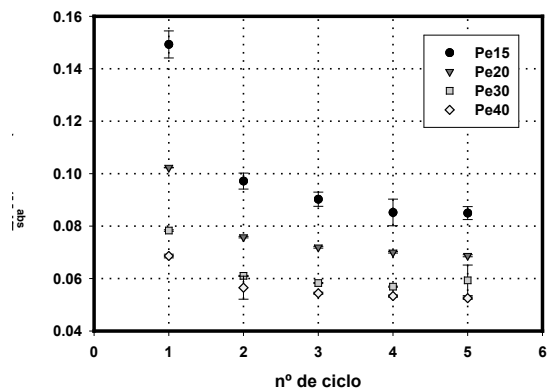


Figura 7.3.7.13: Valores experimentales de la densidad de energía absorbida durante la compresión, en las espumas con base PE analizadas, en función del número de ciclo de carga.

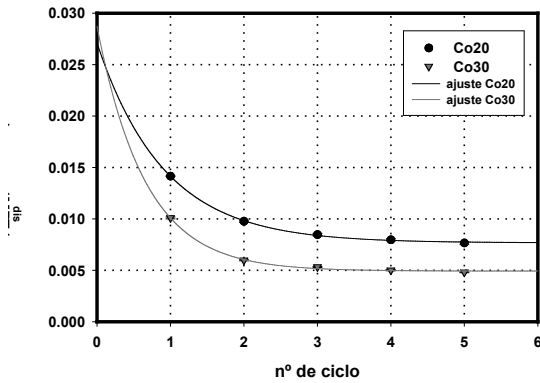


Figura 7.3.7.14: Valores experimentales de la densidad de energía disipada durante la compresión, en las espumas con base EVA analizadas, en función del número de ciclo de carga.

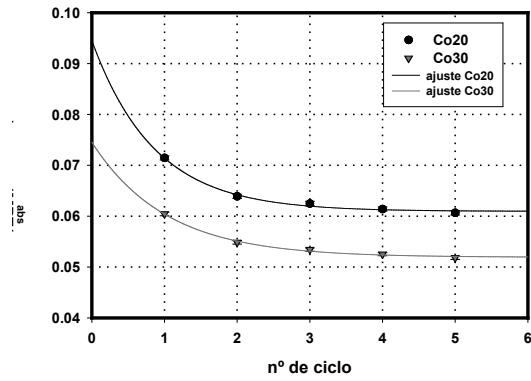


Figura 7.3.7.15: Valores de la densidad de energía absorbida durante la compresión, para las espumas con base EVA, en función del número de ciclo de carga.

Por último, a partir de los valores medidos para la densidad de energía disipada, suponiendo que en una serie cíclica de cargas compresivas, el esfuerzo y la deformación admitan expresiones del tipo:

$$\sigma^*(t) = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (7.3.7.1)$$

$$\varepsilon^*(t) = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (7.3.7.2)$$

Se puede demostrar [Araújo (2004)], [Corsaro et al, (1990)] que la energía disipada por unidad de volumen y por ciclo se puede expresar como:

$$E_{dis} = \int_0^{\varepsilon_0} \sigma^* d\varepsilon^* = \int_0^{2\pi/\omega} (\sigma_0 e^{i\omega t}) d(\varepsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)}) = \pi \varepsilon_0^2 E'' \quad (7.3.7.3)$$

Siendo el módulo dinámico complejo:

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cos \delta + \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \text{sen} \delta = E' + iE'' \quad (7.3.7.4)$$

Con un valor absoluto:

$$|E^*| = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \quad (7.3.7.5)$$

De manera que la tangente del ángulo de fase se pueda expresar como:



$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (7.3.7.6)$$

donde E' y E'' representan, respectivamente, los módulos de almacenamiento y de pérdidas.

A partir de los valores para la densidad de energía disipada, y a través de la expresión (7.3.7.3) se obtuvieron, en primer ciclo de carga, los valores para el módulo de pérdidas (E'') (figura 7.3.7.16). El valor absoluto del módulo (figura 7.3.7.17) se obtuvo partiendo de los datos experimentales y de la expresión (7.3.7.5).

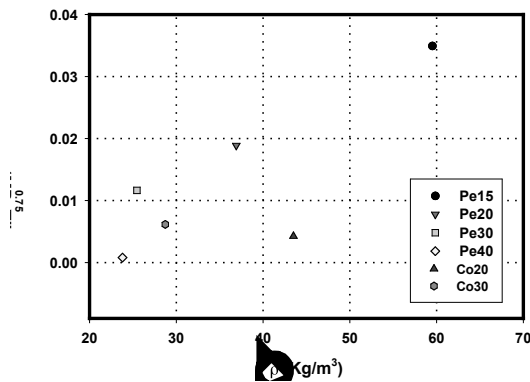


Figura 7.3.7.16: Valores para el módulo de pérdidas, calculados a partir de los promedios para la densidad de energía disipada, en primer ciclo de carga para las espumas analizadas.

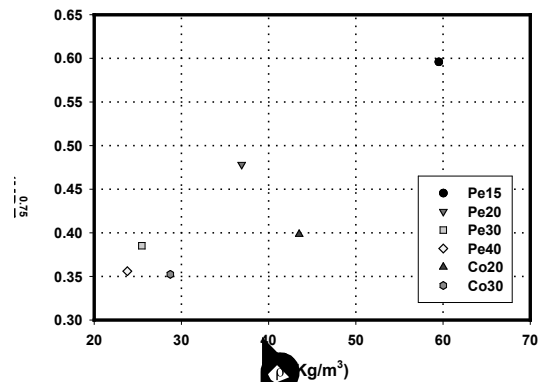


Figura 7.3.7.17: Valores para el módulo, calculados a partir de los promedios para las densidades de energía disipada y absorbida, en primer ciclo de carga para las espumas estudiadas.

Los valores para el módulo de almacenamiento se obtuvieron despejando E' de la expresión $E = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2}$ y sustituyendo los dos parámetros obtenidos anteriormente (figura 7.3.7.18).

Por último, partiendo de la expresión (7.3.7.6) se obtuvieron los valores del ángulo de desfase (δ) en radianes entre el esfuerzo y la deformación (figura 7.3.7.19).

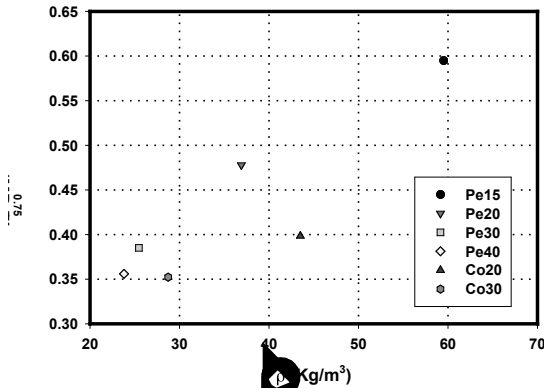


Figura 7.3.7.18: Valores para el módulo de almacenamiento, calculados a partir de los promedios para la densidad de energía absorbida, en primer ciclo de carga para las espumas analizadas.

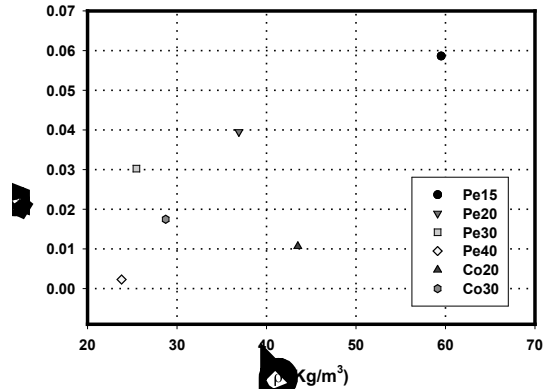


Figura 7.3.7.19: Valores para la fase, en primer ciclo de carga para las espumas analizadas.

Para el caso de las espumas con base polietileno, se estudió la variación de estos parámetros con la densidad relativa de las espumas consideradas, siendo, como era de esperar, a la vista del modelo presentado en el anterior apartado 7.3.1 (sobre el módulo elástico en compresión), expresable tanto en los casos del módulo de almacenamiento como del valor absoluto del módulo mediante funciones del tipo:

$$E' = (E')^0 + a \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) + b \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^2 \quad (7.3.7.7)$$

$$E = E^0 + c \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) + d \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^2 \quad (7.3.7.8)$$

siendo $E^0, (E')^0, a, b, c, d$ constantes características del material. En ambos casos los ajustes fueron excelentes.

Por otra parte, para estas mismas espumas, destacar que para las espumas Pe15, Pe20 y Pe30, los valores de δ y E'' pueden ser descritos como funciones lineales en la densidad relativa, mientras que los valores para la Pe40 caen notablemente por debajo de esa tendencia.



7.3.8 Deformación Remanente.

Los valores de deformación remanente para el ciclo i -ésimo (ϵ_R^i), se calcularon como los de la deformación correspondiente al punto de corte de la curva de descarga con el eje de las deformaciones.

Este parámetro para el caso de las planchas individuales, en primer ciclo de carga, para espumas con base polietileno, presentó importantes variaciones (figura 7.3.8.1), presentando de nuevo sus valores promediados a lo largo de todas las planchas, un comportamiento aproximadamente lineal para las espumas Pe15, Pe20 y Pe30, y una caída de los valores proporcionados por la Pe40 con respecto de la anterior tendencia (figura 7.3.8.2).

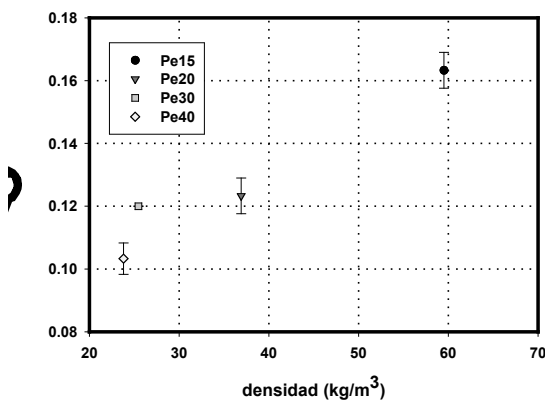


Figura 7.3.8.1: Valores para la deformación remanente para la primera plancha en primer ciclo, espumas PE.

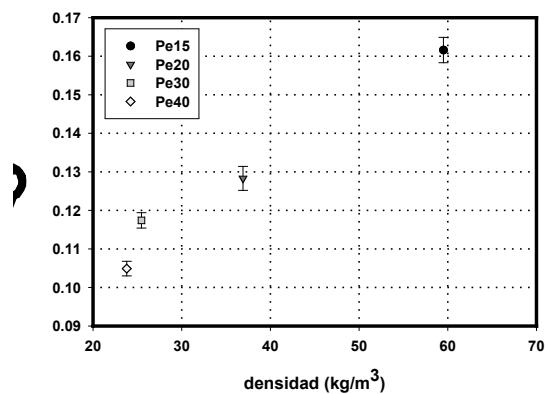


Figura 7.3.8.2: Valores de la deformación remanente, promedio a través de las planchas, para el primer ciclo de carga en espumas de polietileno.

Los valores promedios de deformación remanente para los materiales EVA en primer ciclo de carga se representan en la figura 7.3.8.3, en la que se aprecia primero que éstos, nuevamente están por debajo de los materiales de la misma densidad con base polietileno, y que su tendencia de variación con el aumento de la densidad es contraria a la de estos. Las causas de este comportamiento hay que buscarlas entre dos posibles, el carácter relativamente elastomérico del polímero base con respecto del PE, y el peso del



gas en la recuperación de la espuma, que aumenta a medida que disminuye la densidad.

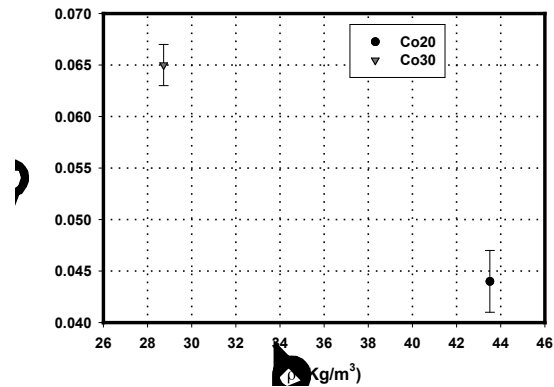


Figura 7.3.8.3: Valores de la deformación remanente, promedio a través de las planchas, para el primer ciclo de carga en espumas con base EVA.

Tanto en el caso de las espumas con base PE como en las que tienen base EVA, los valores de deformación remanente, una vez corregidos la deformación para que cada ciclo de carga comenzase en el valor cero de la misma, disminuyeron con el número de ciclo de carga.

7.3.9 Función de Rusch Modificada.

Como ya se citó en la revisión de las propiedades de las espumas, Rusch estudió en una serie de publicaciones la compresión a baja velocidad para el caso de espumas de celda abierta, cerrada o semiabierta, en las que la matriz presenta diferentes comportamientos, [Rusch, (1969), [Rusch (A), (1970)], [Rusch (B), (1970)], proponiendo, para el caso de las espumas flexibles de celda semiabierta o cerrada, la siguiente relación esfuerzo-deformación:

$$\sigma = \psi(\varepsilon)\varepsilon E_f + \frac{P_0 \varepsilon f}{1 - \varepsilon - \rho_f / \rho_s} \quad (7.3.9.1)$$

expresión en la cual f es la fracción de celdas cerradas (en nuestras espumas vale 1), P_0 es la presión atmosférica y ρ_f / ρ_s la fracción en volumen de polímero contenido en la espuma.



En nuestro caso se determinó estudiar la evolución, durante los ensayos de carga compresiva, de la relación (σ/ε) en función de ε , por tres razones que se enumeran a continuación:

- i) El peso del gas en la respuesta mecánica compresiva de las diferentes espumas analizadas cambia en función de ε (figura 7.3.1.10), hecho inadecuadamente reflejado en la expresión 7.3.9.1, que es válida en la zona post-colapso, en la que precisamente el polímero contribuye a la respuesta mecánica de la espuma de forma aproximadamente constante ($\sigma_c \approx \sigma_p$).
- ii) En la zona de respuesta lineal de la espuma, la expresión 7.3.9.1 es incorrecta por necesidad, porque el módulo aparente de la espuma E_f ya incluye el efecto del gas contenido en las celdas.
- iii) Difícilmente se puede considerar que en la zona de densificación (una vez superado el fin de la zona de Plateau), el polímero base sigue contribuyendo a la respuesta de la espuma como en la zona de pequeñas deformaciones.

Por otra parte la relación (σ/ε) coincide con el valor absoluto del módulo analizado en el apartado anterior, magnitud que no es necesario normalizar arbitrariamente en función del módulo aparente de la espuma.

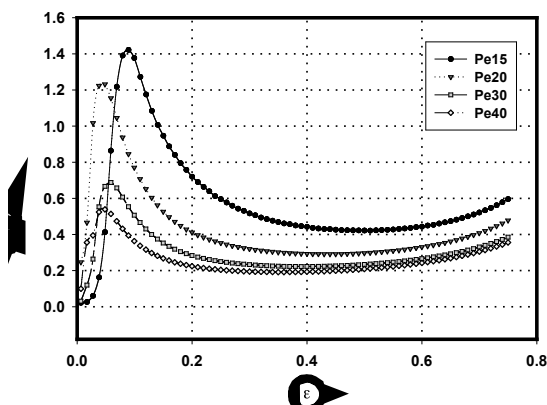


Figura 7.3.9.1: Valores para la relación σ/ε en primer ciclo de carga para probetas de la plancha 1 en materiales con base PE.

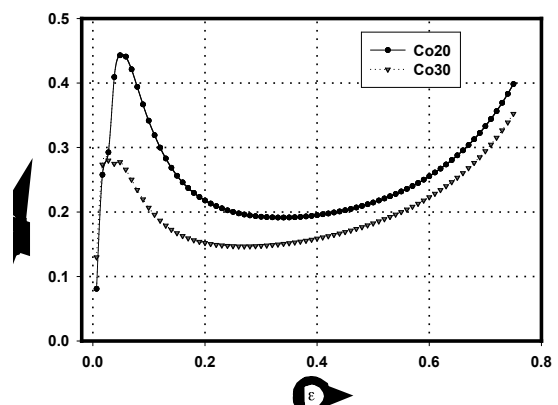


Figura 7.3.9.2: Relación σ/ε en primer ciclo de carga para probetas de la plancha 1 en espumas con base EVA.



Tanto para las espumas con base PE (figura 7.3.9.1) como para aquellas con base EVA (figura 7.3.9.2) se observó que en la zona inicial (pequeñas deformaciones), la pendiente de la tangente a la curva que representa la relación esfuerzo-deformación aumenta para las espumas con mayor densidad, alcanzándose máximos para (σ/ε) , cuyo valor aumenta a medida que lo hace la densidad de la espuma considerada. Tras alcanzar este máximo, la relación decrece, de forma que $\left| \frac{d(\sigma/\varepsilon)}{d\varepsilon} \right|$ es mayor a medida que aumenta la densidad. Las curvas alcanzan un mínimo cuyo valor es numéricamente mayor y que se desplaza hacia deformaciones crecientes a medida que aumenta la densidad, cubriendo esta zona de mínimo un mayor rango de deformaciones para las espumas cuyo valor de densidad es menor. Por último, tras el mínimo, se observa en las citadas curvas una zona creciente en la que de nuevo se ordenan las pendientes de las tangentes a las curvas en función de la densidad, hasta alcanzar el valor final de $(\sigma/\varepsilon)_{\varepsilon=0.75}$, mayor para las espumas más densas.

Se realizó el estudio de la relación (σ/ε) en función del número de plancha (figura 7.3.9.5), sin poder establecer, finalmente, una correlación clara entre las variaciones de ésta y los diferentes parámetros estudiados.

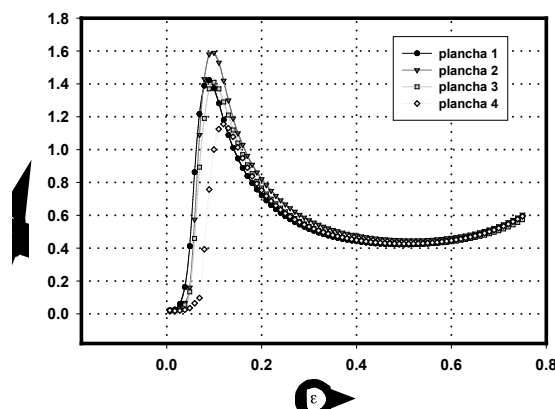


Figura 7.3.9.3: Valores de la relación σ/ε , en función del número de plancha, para probetas de la plancha 1, en una espuma Pe15, para el primer ciclo de carga.

Para finalizar señalaremos que, en función del número de ciclo de carga, se observó repetidamente que el máximo inicial de la relación (σ/ε)



disminuía, especialmente entre el primero y el segundo (figura 7.3.9.4), perdiendo la función estudiada la forma característica descrita inicialmente, entre los ciclos 2 y 5 (figura 7.3.9.5), en los que se observó un crecimiento continuado de la relación (σ/ε) en función de ε , presentando valores que disminuían para cada carga sucesiva.

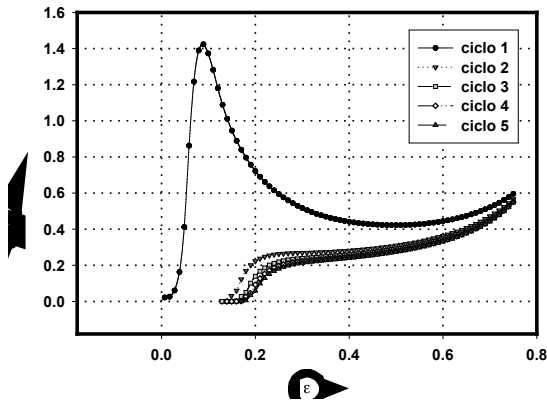


Figura 7.3.9.4: Evolución de los valores de la relación σ/ε , en función del ciclo de carga, para probetas de la plancha 1, en una espuma Pe15.

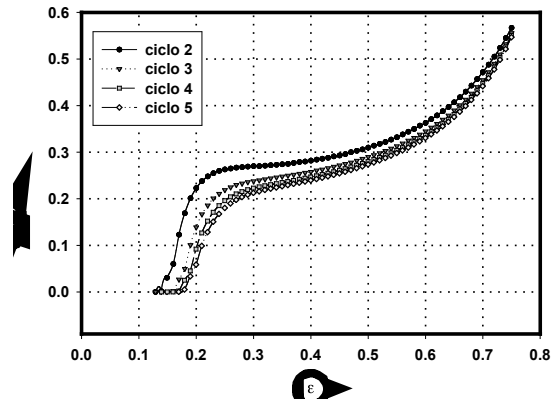


Figura 7.3.9.5: Detalle de la evolución de los valores de la relación σ/ε , entre los ciclos 2 y 5, para probetas de la plancha 1 de una espuma Pe15.

Resumiendo:

- i) Tanto para espumas con base polietileno como para aquellas con base copolímero de acetato de vinilo y etileno, en primer ciclo de carga, los valores medidos de módulo en compresión (E_f), esfuerzo de colapso (σ_c), deformación de colapso (ε_c), esfuerzo de plateau (σ_p), esfuerzo de fin de plateau (σ_f), deformación de fin de plateau (ε_f), resistencia a la compresión al 75% de deformación ($\sigma_{75\%}$), densidad de energía disipada (E_{dis}), densidad de energía absorbida (E_{abs}), densidad de energía almacenada de forma elástica (E_{elas}) y



- deformación remanente (ϵ_r), aumentan a medida que crece la densidad de la espuma considerada.
- ii) Los valores calculados, para las espumas con base PE, a través del modelo de Ashby, en primer ciclo de carga, tanto para el módulo elástico del sólido base (E_s), como para el módulo en cizalla de la espuma (G_f) aumentan con la densidad. De la misma manera, los valores obtenidos a partir de los datos experimentales para el módulo de almacenamiento (E')_{0.75}, el módulo de pérdidas (E'')_{0.75}, el valor absoluto del módulo (E)_{0.75}, el ángulo de fase (δ)_{0.75}, y la constante elástica (k), se incrementan a medida que aumenta la densidad de la espuma considerada.
- iii) Los valores medidos de módulo en compresión (E_f), esfuerzo de colapso (σ_c), resistencia a la compresión al 75% de deformación ($\sigma_{75\%}$), densidad de energía disipada (E_{dis}), densidad de energía absorbida (E_{abs}) y densidad de energía almacenada de forma elástica (E_{elas}) disminuyen de forma característica en función del número de ciclo (entre los ciclos primero y quinto), para todas las espumas estudiadas, pudiendo en todos los casos citados ajustarse sus valores a funciones del tipo: $\alpha = \alpha^0 + ae^{-bn}$, donde α representa el valor de la magnitud considerada, α^0, a, b son constantes y n representa el número de ciclo de carga.



8.1 Introducción.

Un alto porcentaje de las aplicaciones reales de las espumas poliméricas de celda cerrada, referidas en el capítulo cuarto de la presente memoria, involucran absorción de energía mecánica y requieren un adecuado conocimiento del comportamiento que presentan estos materiales ante sollicitaciones dinámicas. Esta comprensión de los mecanismos implicados y la exhaustiva caracterización de los materiales abarcados, va a ser determinante en el correcto diseño de procedimientos y medios de amortiguamiento.

También desde el punto de vista académico no es menos sugestivo el acercamiento fenomenológico a este tipo de sollicitación en materiales para los que es más que dudosa la aplicabilidad de la aproximación de la teoría de la elasticidad, que supone homogeneidad, isotropía y una aplicación lenta de las cargas.

Ya en el segundo capítulo, en la revisión de la caracterización de espumas poliméricas mediante técnicas de impacto, se hizo énfasis en que éstos son sollicitaciones dinámicas de corta duración e intensidad elevada que se producen cuando dos cuerpos entran en contacto con una velocidad relativa tal, que los efectos inerciales no pueden despreciarse. Es por ello que en estas aplicaciones, tanto el efecto de la velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$) como de la aceleración de deformación ($\ddot{\epsilon}$) y su evolución en el tiempo deben ser tenidos en cuenta. No obstante este hecho, en algunas publicaciones, y tal vez con demasiada frecuencia se utilizan datos de compresión a alta velocidad de deformación en aplicaciones que involucran impacto compresivo [Mills, (1994)].

Por otra parte, y como ya se señaló en un capítulo anterior, la caracterización de materiales mediante ensayos de impacto es un tema de fascinante complejidad, y presenta tal cantidad de variantes y matices que hace necesaria una cuidadosa descripción de la metodología experimental utilizada.



8.2 Procedimiento Experimental y Parámetros de Impacto.

Como ya se apuntó en el capítulo dedicado a las técnicas experimentales, en todos los ensayos realizados a lo largo de la investigación se utilizó un dispositivo de impacto diseñado por nuestro grupo, especialmente para la caracterización de materiales celulares flexibles, modelo DT-50/1200, n° de serie V3019.

En nuestro estudio se eligieron una serie de parámetros significativos: el tiempo de impacto, la máxima deformación durante el mismo, la fuerza máxima transmitida, la fuerza y el esfuerzo de colapso, el esfuerzo máximo transmitido, y la máxima deceleración durante el choque (pico de deceleración). Con la intención, (como en el caso del capítulo anterior) de dar forma matemática a las relaciones entre las diversas magnitudes que intervienen en el fenómeno del impacto en compresión pura (impacto plano) para las espumas estudiadas

Además se estudió la evolución de los citados parámetros en el caso de series de tres impactos sucesivos, separados por intervalos de dos minutos, sobre la misma probeta.

En cuanto a la geometría y las dimensiones de las probetas, se escogieron éstas de manera que se pudiese cubrir el mayor espectro posible de esfuerzos estáticos, siempre cumpliendo con la condición de que el ensayo actuara a compresión pura; esta condición limita las dimensiones de la sección de las probetas, de forma que sean siempre menores que la del cabezal de impacto, que además es plano.

Recordando que el “esfuerzo estático” en impacto plano admite la siguiente expresión:

$$\sigma_s = \frac{mg}{A} \quad (8.2.1)$$

donde mg representa el peso del conjunto impactador y A representa la sección de la probeta, señalaremos que a lo largo de la investigación se siguieron dos caminos, paralelos e independientes, para variar el esfuerzo estático durante el impacto.



En el primero de ellos (que se denominará como “*método 1*”) se varió σ_s cambiando la superficie y la geometría de las probetas ensayadas manteniendo fijo el peso del cabezal de impacto; en el segundo procedimiento (que se denominará “*método 2*”) se modificó el peso del conjunto impactador para una geometría y superficie de las probetas constante.

Este doble procedimiento se siguió porque, si bien algunas normas internacionales sobre impacto fijan una geometría de probeta, obligando al cambio de peso para el conjunto impactador, lo habitual es que en las aplicaciones como el embalaje o protección frente a impacto, se opte por la variación de las superficies de contacto para el cambio del esfuerzo estático [BS 4443, (1989)], [ASTM 1596, (1991)], [Sims y Bennett (1998)].

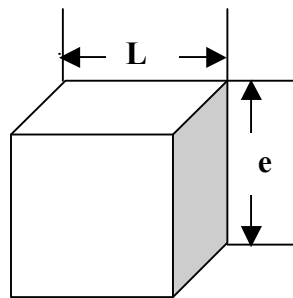


Figura 8.2.1: En todos los casos de las probetas que presentaron la geometría de un prisma recto (P en las tablas 8.2.1 y 8.2.2) la cara superior presentaba sección cuadrada de lado L.

En la tabla 8.2.1, que corresponde con el primer procedimiento de variación del esfuerzo estático, se presentan las geometrías y dimensiones de las probetas utilizadas durante los correspondientes ensayos. En la citada tabla “C” corresponde a cilindros y “P” a prismas rectos de sección cuadrada, y en el caso de las dimensiones de las probetas, ϕ representa el diámetro de los cilindros y L la arista de la cara superior de los prismas. Se utilizó a lo largo de los ensayos siguiendo este primer procedimiento un conjunto impactador de masa fija e igual a 1.29 Kg.

La tabla 8.2.2, que corresponde con el segundo procedimiento de variación del esfuerzo estático, presenta las dimensiones de las probetas utilizadas durante los ensayos correspondientes. En la citada tabla, de nuevo, “P” representa prismas rectos de sección cuadrada, y en el caso de las dimensiones de las probetas, L corresponde al valor de longitud de la arista de la cara superior de



los prismas (figura 8.2.1). Además se presentan los valores que corresponden a la masa en kilogramos del conjunto impactador utilizado, como ya se señaló en un párrafo anterior para conseguir la variación del esfuerzo estático en este segundo procedimiento.

GEOMETRÍA	L (mm)	ϕ(mm)	ESFUERZO (KPa)
C	----	80	2.51
P	56.5	---	3.96
P	46	---	5.98
P	40	---	7.90
P	34	---	10.94
P	30	---	14.06

Tabla 8.2.1: Geometría y longitud de la arista de la cara superior de las probetas, utilizadas durante los ensayos de impacto plano en los que se utilizó el primer procedimiento de variación del esfuerzo estático (variación de la geometría de la probeta). C corresponde a cilindros y P a prismas rectos de sección cuadrada.

GEOMETRÍA	L (mm)	MASA (Kg)	ESFUERZO (KPa)
P	50	1.29	5.06
P	50	2.81	11.01
P	50	4.21	16.51
P	50	5.60	21.98
P	50	7.24	28.38

Tabla 8.2.2: Geometría y longitud de la arista de la cara superior de las probetas, utilizadas durante los ensayos de impacto plano en los que se utilizó el segundo procedimiento de variación del esfuerzo estático (variación de la masa del conjunto impactador). P corresponde a prismas rectos con sección cuadrada.



Durante el conjunto de los ensayos, siguiendo ambos procedimientos de variación del esfuerzo estático, el espesor de las probetas fue el que presentaban las planchas originales, que se recogen en la tabla 8.2.3.

Material	<i>Pe15</i>	<i>Pe20</i>	<i>Pe30</i>	<i>Pe40</i>	<i>Pe20N</i>	<i>Copex</i>	<i>Co20</i>	<i>Co30</i>
e (mm)	30	30	30	30	50	50	30	30

Tabla 8.2.3. Espesores de las probetas ensayadas, que fueron los mismos siguiendo los dos procedimientos de variación de esfuerzo estático durante el impacto.

En cuanto a la altura de caída señalaremos que, debido al problema del rozamiento del conjunto impactador con las guías, se produce una pérdida de velocidad con respecto a la prevista teóricamente, de forma que después de determinar la velocidad de contacto mediante: $v = \sqrt{2gh}$, se modificaba la altura hasta que se obtenía la citada velocidad teórica. De manera que cuando señalamos que una curva o un parámetro corresponde a una altura de 15 cm, lo que queremos decir es que el impacto o el parámetro son equivalentes a uno en el que no hubiese rozamiento desde 15 cm de altura.

En los ensayos en los que se varió el esfuerzo estático durante el impacto a través del primer procedimiento, se analizó el efecto de la variación de la altura sobre los diferentes parámetros estudiados, comparándose los resultados para cinco alturas de caída diferentes. Sin embargo, en los ensayos en los que se utilizó el segundo procedimiento, se fijó una altura de caída de 15 cm para el estudio debido a las limitaciones impuestas por los impactos de mayor severidad.

Por último señalaremos que los ensayos se realizaron a la temperatura del laboratorio.



8.3 Resultados Experimentales.

8.3.1 Fuerza y Esfuerzo Máximo Transmitido.

En el capítulo de técnicas experimentales se indicó que una de las señales recogidas durante el impacto, a través de una célula de carga, es la fuerza transmitida. En el caso de las espumas analizadas, ésta presenta, en el primer impacto y en función del tiempo, una forma característica (figura 8.3.1.1). En una primera zona, aumenta rápidamente hasta un punto en el que la carga alcanza un máximo local y a partir del cual aparece un pequeño “plateau” y comienza a oscilar de forma peculiar. Posteriormente la carga aumenta de nuevo hasta alcanzar su máximo absoluto y decrecer monótonamente en la zona de descarga.

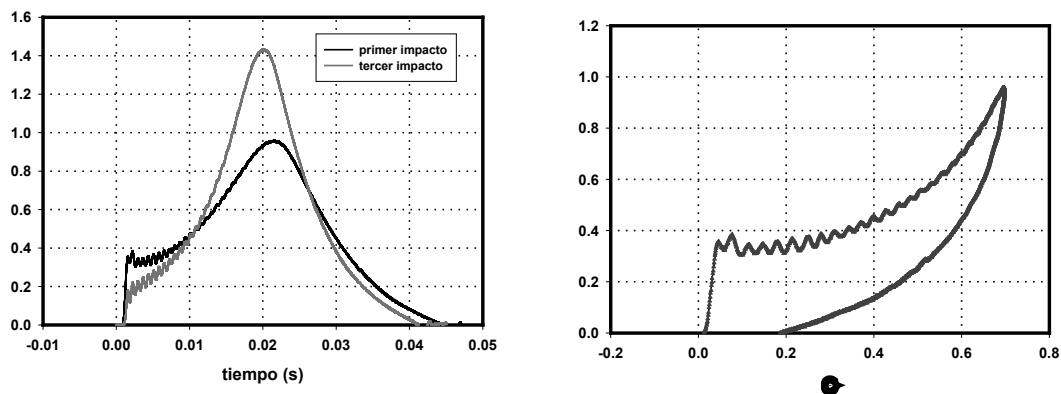


Figura 8.3.1.1: En la figura de la izquierda se muestra la evolución de la fuerza transmitida en un primer y un tercer impacto de una serie sucesiva sobre una espuma Pe20N para una masa del conjunto impactador de 4.208 kg, y una densidad de energía incidente 107.73 kJ/m^3 , $h=43 \text{ cm}$. La figura de la derecha corresponde a la curva fuerza transmitida vs. deformación para el primero de los impactos sucesivos.

En la figura 8.3.1.1 también se muestra cómo cambia la señal correspondiente a la fuerza transmitida en una serie de impactos (concretamente entre un primer y un tercer impacto) sobre la misma probeta, separados por intervalos de dos minutos. En ella se puede observar que:



- i) El valor de la fuerza de colapso disminuye para impactos sucesivos¹.
- ii) Desaparece el pequeño “plateau” en impactos sucesivos.
- iii) La rapidez de variación de la fuerza transmitida con los sucesivos impactos, es mayor, tanto en la carga como en la mayor parte de la descarga.
- iv) El valor del máximo de la fuerza transmitida, en las mismas condiciones de impacto, es mayor a medida que aumenta el número de impacto.
- v) El tiempo de impacto decrece ligeramente a medida que aumenta el número de impacto.

Se estudió la evolución de la fuerza máxima transmitida para los dos procedimientos propuestos de variación del esfuerzo estático (σ_s) durante el impacto.

En el caso del primer procedimiento se observó que la curva de fuerza máxima transmitida en función de σ_s , (figura 8.3.1.2) se podía ajustar, para diferentes alturas de caída, a funciones del tipo:

$$F_{mt} = (F_{mt})_0 + a\sigma_s + b(\sigma_s)^2$$

En la tabla 8.3.1.1 se presentan los valores numéricos correspondientes a los citados ajustes para cinco alturas de caída diferentes. A través de estos ajustes se estudió la posición del mínimo y el valor de la función en el mismo. Se observó que (figuras 8.3.1.2, 8.3.1.4 y 8.3.1.5):

- i) La posición del mínimo de la curva se desplaza hacia esfuerzos menores a medida que aumenta la altura de caída (velocidad de sollicitación).
- ii) El valor del mínimo de la curva aumenta a medida que aumenta la altura de caída.
- iii) Tanto los valores correspondientes a la posición del mínimo como los que presenta la función en él pueden ser representados por

¹ se define la fuerza de colapso, análogamente al caso de compresión a baja velocidad, como la tensión correspondiente al punto de corte de dos tangentes a la curva, trazadas, la primera en la parte inicial de la misma y la segunda en la pequeña meseta siguiente, zona de “plateau”.



funciones cuadráticas en la altura de caída (figuras 8.3.1.4 y 8.3.1.5) o en la velocidad de solicitación.

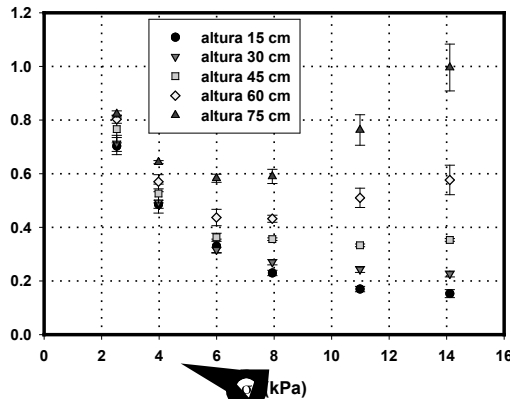


Figura 8.3.1.2: Fuerza máxima transmitida para una espuma Pe20N en primer impacto para diferentes alturas, en ensayos en los que se siguió el primer procedimiento de variación del esfuerzo estático.

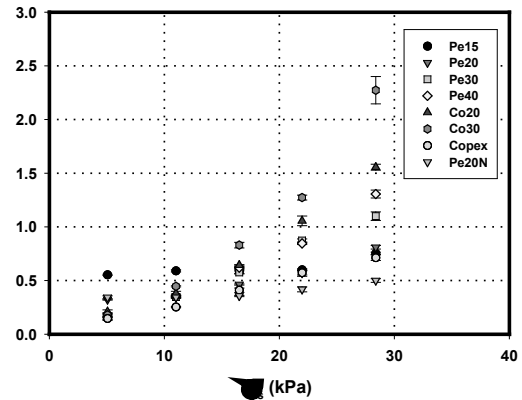


Figura 8.3.1.3: Resumen correspondiente a la fuerza máxima transmitida en primer impacto, para las espumas estudiadas, en ensayos en los que se siguió el segundo procedimiento de variación del esfuerzo estático.

Altura (cm)	$(F_{mt})_0$	a	b
15	1.0081	-0.1482	0.0063
30	0.9993	-0.1455	0.0066
45	1.0376	0.1448	0.0070
60	1.0594	-0.1423	0.0078
75	1.0567	-0.1299	0.0090

Tabla 8.3.1.1: Valores numéricos correspondientes a los ajustes de la fuerza máxima transmitida en función del esfuerzo estático durante el impacto obtenidos siguiendo el primer procedimiento de variación del mismo.

En la figura 8.3.1.3 se representa la evolución de la fuerza máxima transmitida como función de σ_s , calculado según el segundo procedimiento. Aunque en este caso aún son posibles los ajustes a funciones cuadráticas en σ_s , ahora no hay un mínimo definido como en el caso del primer procedimiento sino que este parámetro crece monótonamente con σ_s para todas las espumas estudiadas.

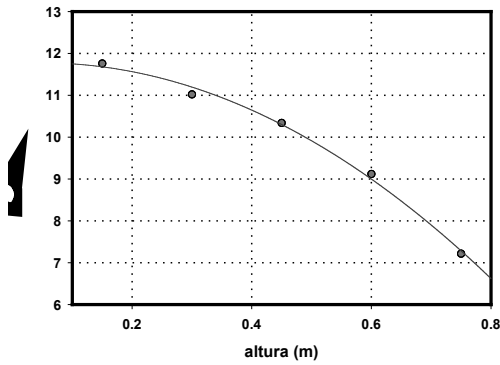


Figura 8.3.1.4: Valores de esfuerzo estático que corresponden al mínimo de las curvas de fuerza máxima transmitida, calculadas siguiendo el primer procedimiento de variación de σ_s .

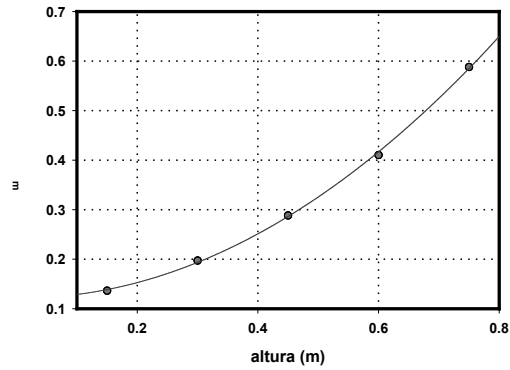


Figura 8.3.1.5: Valores de la fuerza máxima transmitida en el mínimo de las curvas que representan este parámetro, calculadas siguiendo el primer procedimiento de variación de σ_s .

Por otra parte, observando la figura 8.3.1.3 se aprecia que, si bien a bajos esfuerzos estáticos, son las espumas de menor densidad las que proporcionan menores valores de F_{mt} , a medida que aumenta σ_s , la tendencia se invierte y son las espumas de mayor densidad las que transmiten un menor valor de fuerza máxima durante el impacto. En la serie de materiales Pe15, Pe20, Pe30, Pe40, que tienen el mismo espesor de probeta, representados en la figura 8.3.1.6 sin las barras de error, el comportamiento anterior es claro. En el caso de los materiales con base EVA, Co20 y Co30, no aparece este cambio de tendencia en función del esfuerzo estático (figura 8.3.1.6).

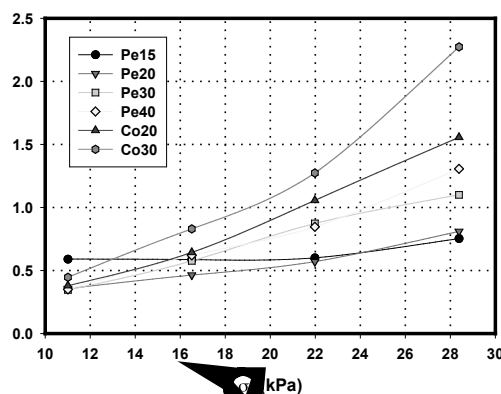


Figura 8.3.1.6: Gráfica resumen correspondiente a la fuerza máxima transmitida en primer impacto, para probetas que presentan un espesor de 30 mm, en ensayos en los que se siguió el segundo procedimiento de variación del esfuerzo estático.



Es interesante comparar los valores de la máxima fuerza transmitida durante el impacto obtenidos mediante los dos procedimientos de variación de σ_s . En la figura 8.3.1.7 se representa esta comparación para el caso de una espuma Pe20N y una altura de caída de 15 cm.

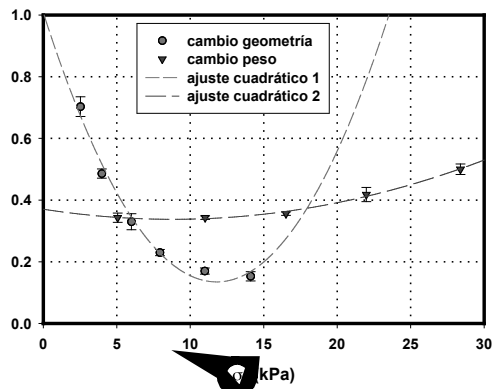


Figura 8.3.1.7: Comparativa entre los valores de la fuerza máxima transmitida para una espuma Pe20N, en primer impacto, obtenidos en ensayos en los que se siguieron los dos procedimientos de variación del esfuerzo estático para una altura de caída de 15 cm.

No es sorprendente que los valores de F_{mt} sean diferentes en ambos casos, pues, aunque la energía disponible en el impacto es la misma, los valores de densidad de energía incidente así como la superficie de contacto entre la probeta y la célula de carga son diferentes.

Por otra parte sería de esperar que los valores de esfuerzo máximo transmitido, calculados como el cociente entre los de la fuerza transmitida y la superficie de contacto entre ésta y la célula de carga fuesen similares para los dos procedimientos de variación del esfuerzo estático.

En las figuras 8.3.1.8 y 8.3.1.9 se representan, respectivamente los valores del esfuerzo máximo transmitido que se obtienen a partir de los dos procedimientos de variación de σ_s . En el caso del primer procedimiento, las curvas obtenidas para cinco alturas de caída diferentes (figura 8.3.1.8) se ajustan a funciones del tipo:

$$\sigma_{mt} = (\sigma_s)_0 + a(\sigma_s) + b(\sigma_s)^2 + c(\sigma_s)^3$$



donde σ_{mt} representa el esfuerzo máximo transmitido y σ_s el esfuerzo estático durante el impacto y $(\sigma_s)_0, a, b, c$ son constantes que dependen de la altura de caída.

En el caso del segundo procedimiento, las curvas obtenidas para una altura de 15 cm. (figura 8.3.1.9) se ajustan a funciones del tipo:

$$\sigma_{mt} = (\sigma_s)_0 + a(\sigma_s) + b(\sigma_s)^2$$

donde $(\sigma_s)_0, a, b$ son constantes que dependen de la espuma considerada.

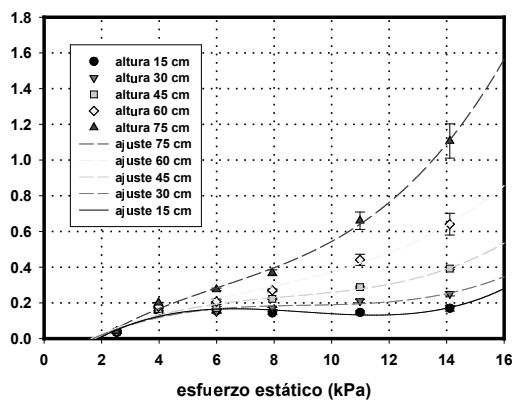


Figura 8.3.1.8: Esfuerzo máximo transmitido para una espuma Pe20N en primer impacto para diferentes alturas, en ensayos en los que se siguió el primer procedimiento de variación del esfuerzo estático.

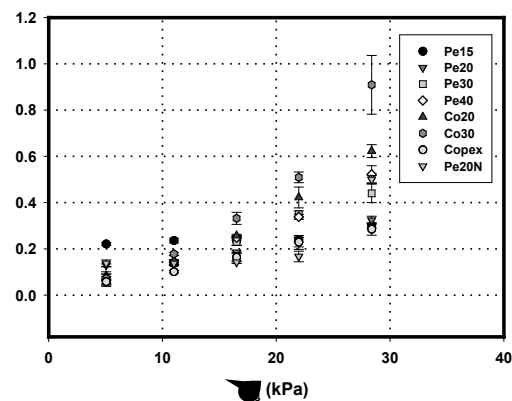


Figura 8.3.1.9: Resumen de los valores del esfuerzo máximo transmitido en primer impacto, para las espumas analizadas, en ensayos en los que se siguió el segundo procedimiento.

De nuevo como en el caso de la fuerza máxima transmitida (figura 8.3.1.3), en la figura 8.3.1.9 se aprecia que para los materiales Pe15, Pe20, Pe30, Pe40, con idéntico espesor de probeta y a bajos esfuerzos estáticos, los de menor densidad proporcionan menores valores de σ_{mt} . A medida que aumenta σ_s , la tendencia se invierte y son las espumas de mayor densidad las que transmiten un menor valor de esfuerzo máximo durante el impacto. En el caso de los materiales con base EVA, Co20 y Co30, no aparece este cambio de tendencia cuando se varía el esfuerzo estático.

Como era de esperar, los valores comparativos de σ_{mt} proporcionados por los ensayos, a través de los dos procedimientos de variación de σ_s , son



similares en un rango de esfuerzos que va desde 5 kPa hasta 14 kPa (figura 8.3.1.10).

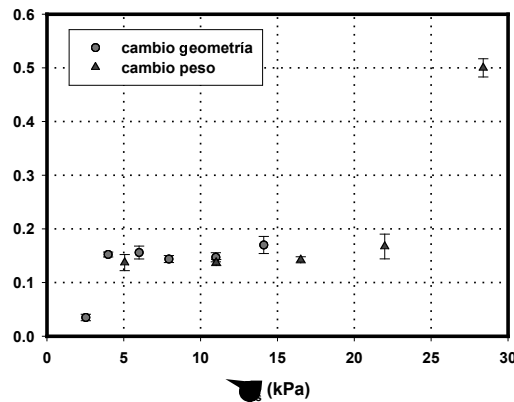


Figura 8.3.1.10: Comparativa entre los valores del esfuerzo máximo transmitido para una espuma Pe20N, en primer impacto, obtenidos en ensayos en los que se siguieron los dos procedimientos de variación del esfuerzo estático.(cambio geometría; cambio de peso)

Por último señalar que tanto los valores de fuerza como los esfuerzos máximos transmitidos aumentaron con el número de impacto en una serie sucesiva de los mismos sobre la misma probeta, y ello se refleja en los dos procedimientos de variación de σ_s (figuras 8.3.1.11 y 8.3.1.12).

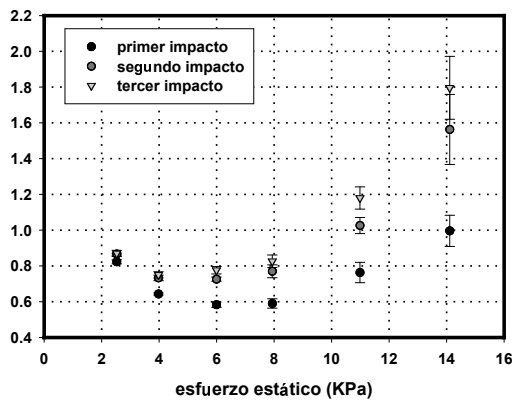


Figura 8.3.1.11: Valores de la fuerza máxima transmitida, en función del esfuerzo estático durante el impacto (primer procedimiento), para una espuma Pe20N entre el primer y el tercer impacto de una serie sucesiva de los mismos, separados por intervalos de dos minutos (h=75 cm).

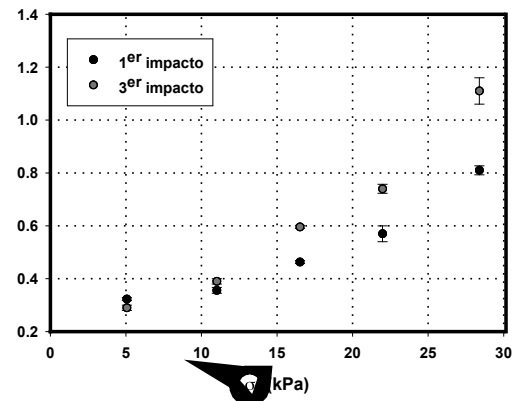


Figura 8.3.1.12: Valores de la fuerza máxima transmitida, en función del esfuerzo estático durante el impacto (segundo procedimiento), para una espuma Pe20 para el primer impacto y el tercer impacto de una serie sucesiva de los mismos, separados por intervalos de dos minutos (h=15 cm).



8.3.2 Fuerza y Esfuerzo de Colapso.

En nuestra investigación se estudió la evolución de la fuerza de colapso para los dos procedimientos propuestos de variación del esfuerzo estático (σ_s) durante el impacto. En el caso del primer método (en el que cambia la geometría de las probetas) se observó que la curva de fuerza de colapso en función de σ_s , (figura 8.3.2.1) se podía ajustar, para diferentes alturas de caída, a funciones del tipo:

$$F_c = (F_c)_0 + ae^{-b\sigma_s}$$

donde F_c representa la fuerza de colapso, σ_s el esfuerzo estático, y $(F_c)_0, a, b$, son constantes que dependen de la altura de caída.

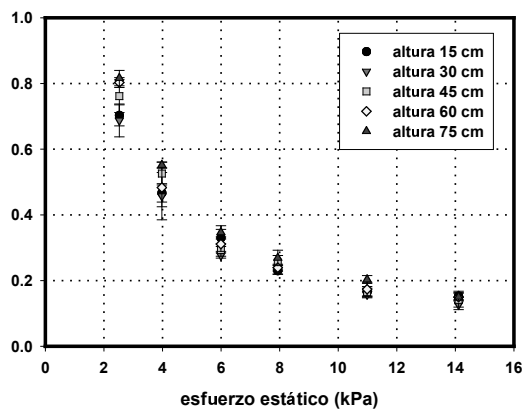


Figura 8.3.2.1: Valores de la fuerza de colapso para una espuma Pe20N, en primer impacto, para diferentes alturas de caída, en función de la variación del esfuerzo estático a través del primer procedimiento.

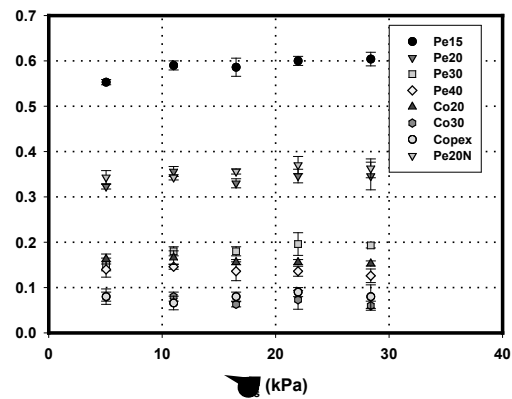


Figura 8.3.2.2: Resumen de los valores de la fuerza de colapso para las espumas analizadas, en primer impacto, en función de la variación del esfuerzo estático a través del segundo procedimiento (h=14 cm).

Se observó que los valores de F_c obtenidos mediante el segundo procedimiento se mantenían aproximadamente constantes para todo el rango de esfuerzos estáticos ensayados (figura 8.3.2.2).

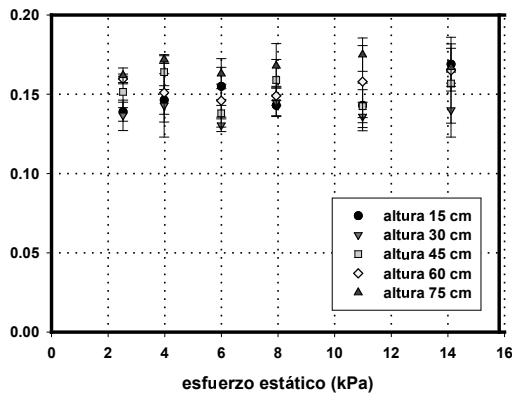


Figura 8.3.2.3: Valores del esfuerzo de colapso para una espuma Pe20N, en primer impacto, para diferentes alturas de caída, en función de la variación del esfuerzo estático a través del primer procedimiento.

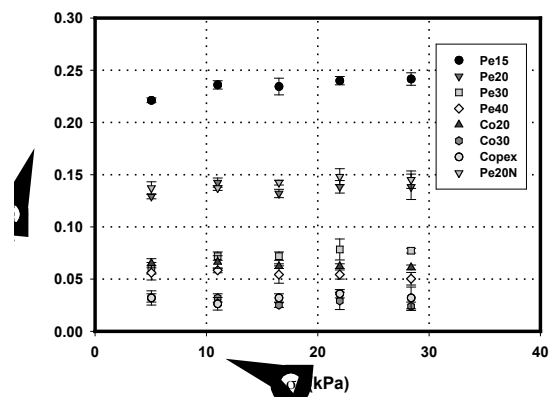


Figura 8.3.2.4: Resumen de los valores del esfuerzo de colapso para las espumas estudiadas, en primer impacto, para una altura de caída de 14 cm, en función de la variación del esfuerzo estático a través del segundo procedimiento.

Los valores de esfuerzos de colapso (σ_c) calculados como el cociente entre la fuerza de colapso y la sección de la probeta, obtenidos para los dos procedimientos propuestos de variación de σ_s , se mantuvieron aproximadamente constantes (figuras 8.3.2.3 y 8.3.2.4).

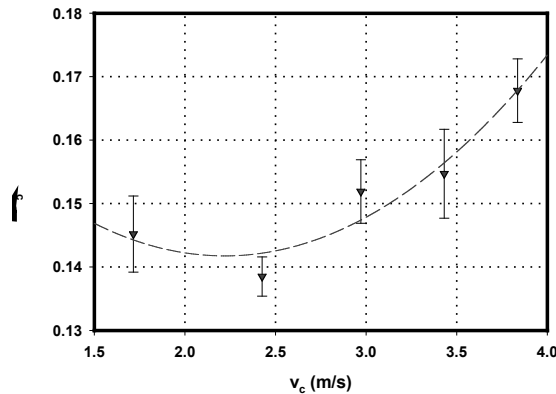


Figura 8.3.2.5: Promedio de los valores del esfuerzo de colapso para una espuma Pe20N, en primer impacto, para diferentes alturas de caída, en función de la velocidad de contacto a través del primer procedimiento.

En el caso del primer procedimiento de variación de σ_s , se apreció que la tendencia de los valores promedio para los esfuerzos de colapso en cada altura podían ser representados de forma aproximada por un polinomio de



grado 2 en la velocidad de contacto entre el impactador y la probeta (figura 8.3.2.5). En términos generales se aprecia que el esfuerzo de colapso se incrementa con al velocidad de deformación.

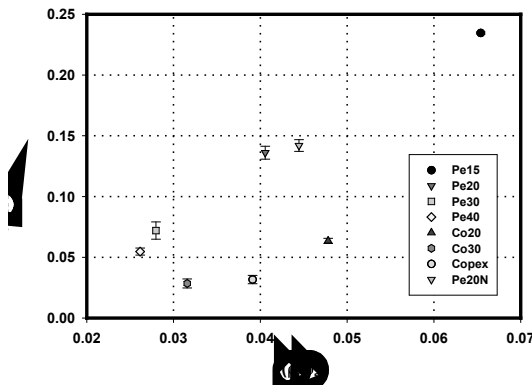


Figura 8.3.2.6: Resumen de los valores del esfuerzo de colapso para las espumas estudiadas, en primer impacto (segundo procedimiento), en función de la densidad relativa de la espuma considerada (h=14 cm).

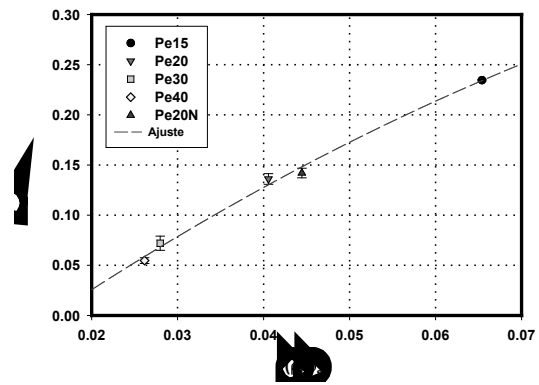


Figura 8.3.2.7: Ajuste de los valores del esfuerzo de colapso para las espumas con base PE estudiadas, en primer impacto (segundo procedimiento), en función de la densidad relativa de las mismas (h=14 cm).

Por otra parte, los valores de σ_c calculados a través del segundo procedimiento aumentaron con la densidad, tanto para las espumas con base PE entrecruzadas, como para las que tenían base EVA (figura 8.3.2.6). En el primer caso, los valores para el citado parámetro se ajustaban bien a una función de grado 2 en la densidad relativa (figura 8.3.2.7). La espuma Copex presentó valores de esfuerzo de colapso inferiores a los observados en las espumas con base PE reticuladas.

Por último señalar que tanto los valores de fuerza como los de esfuerzo de colapso disminuyeron con el número de impacto en una serie sucesiva de los mismos sobre la misma probeta, y ello sucede para los dos procedimientos de variación de σ_s (figuras 8.3.2.8 y 8.3.2.9).

Esto parece razonable, pues, como ya se señaló en el capítulo de compresión a baja velocidad, tras el primer ensayo, la estructura celular de la probeta colapsa, de forma que en sucesivas cargas, la tensión necesaria para obtener el mismo nivel de deformación disminuye.

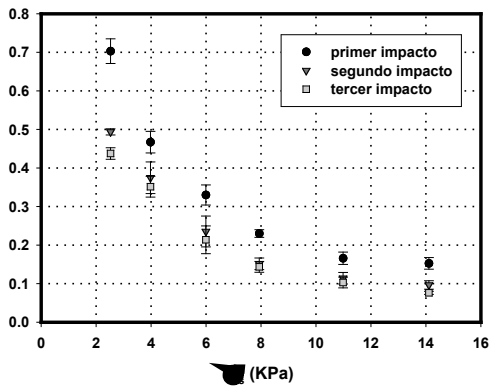


Figura 8.3.2.8: Valores de la fuerza de colapso, en función del esfuerzo estático durante el impacto (primer procedimiento), para una espuma Pe20N entre el primer y el tercer impacto de una serie sucesiva de los mismos, separados por intervalos de dos minutos ($h=75$ cm).

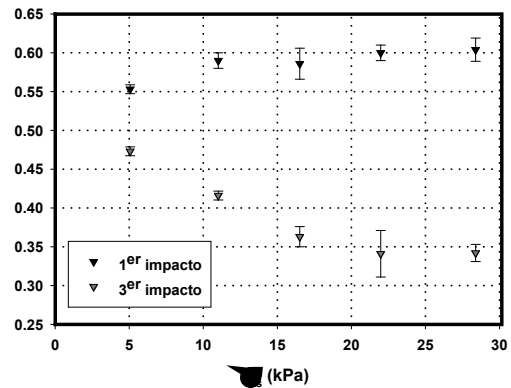


Figura 8.3.2.9: Valores de la fuerza de colapso, en función del esfuerzo estático durante el impacto (segundo procedimiento), para una espuma Pe15 en primer y tercer impacto de una serie sucesiva de los mismos, separados por intervalos de dos minutos ($h=15$ cm).

8.3.3 Tiempo de Impacto.

Se definió el tiempo de impacto como el que transcurre desde que la célula de carga proporciona lecturas positivas diferentes de cero hasta que vuelve a alcanzar este valor tras la descarga (figura 8.3.3.1).

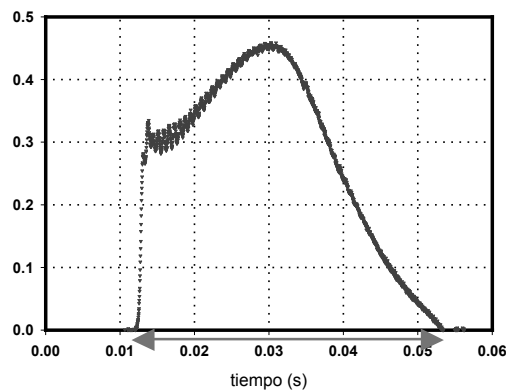


Figura 8.3.3.1: Fuerza transmitida durante un impacto sobre una espuma Pe20 en primer impacto. En rojo se señala el intervalo de tiempo que se tomó como característico para este impacto.

Las espumas que vayan a formar parte de sistemas de amortiguamiento de impacto o vibraciones han de ser capaces de absorber y disipar la energía



cinética que les es comunicada y esto sin someter a los objetos protegidos a deceleraciones excesivas que puedan dañarlos. En primera aproximación, la deceleración lineal durante el impacto va a ser inversamente proporcional a la duración del mismo, de forma que, en las mismas condiciones, serán mejores aquellas espumas que proporcionen tiempos característicos de impacto mayores. De manera que aunque el estudio de este parámetro es muy poco habitual, su exploración es interesante tanto desde el punto de vista de las aplicaciones, como desde el del análisis de este tipo de sollicitación.

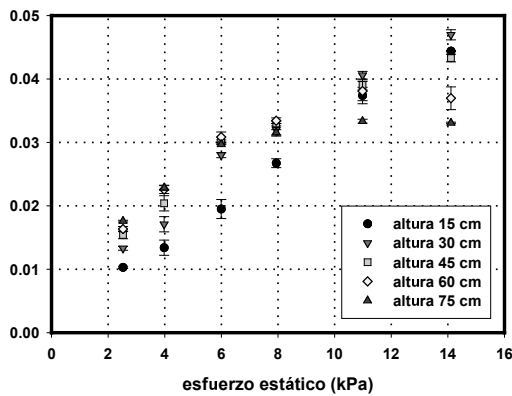


Figura 8.3.3.2: Valores del tiempo de impacto en el caso de una espuma Pe20N, en primer impacto, para diferentes alturas de caída, en función de la variación del esfuerzo estático a través del primer procedimiento.

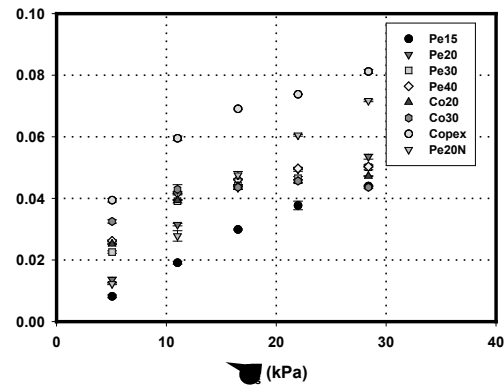


Figura 8.3.3.3: Resumen de los tiempos de impacto para las espumas estudiadas, en primer impacto, para una altura de caída de 14 cm, en función de la variación del esfuerzo estático a través del segundo procedimiento.

Se estudió como en los casos anteriores la evolución del tiempo de impacto para los dos procedimientos propuestos de variación del esfuerzo estático (σ_s) durante el mismo. Tanto en el caso del primer procedimiento, como en el del segundo procedimiento, se observó que las curvas que representan el tiempo de impacto en función de σ_s , (figuras 8.3.3.2 y 8.3.3.3, respectivamente) se ajustan, a las siguientes funciones:

$$t_i = (t_i)_0 + a(\sigma_s) + b(\sigma_s)^2 \quad (8.3.3.1)$$

donde t_i representa el tiempo de impacto, σ_s el esfuerzo estático, y $(t_i)_0, a, b$, son constantes que dependen de la altura de caída y de la espuma considerada.



En la figura 8.3.3.2 se puede observar que, si bien para bajos esfuerzos estáticos (menores que unos 5 kPa), el tiempo de impacto aumenta cuando lo hace la altura de caída (velocidad de sollicitación), a medida que σ_s se incrementa, los impactos de menor duración corresponden a las alturas mayores. Asimismo, en las figuras 8.3.3.3 y 8.3.3.4 se observa que para el segundo procedimiento, y dentro de la misma familia de materiales, el tiempo de impacto es menor para las espumas de mayor densidad, mientras que con el incremento de σ_s se aprecia cómo se va invirtiendo esa tendencia (figura 8.3.3.4).

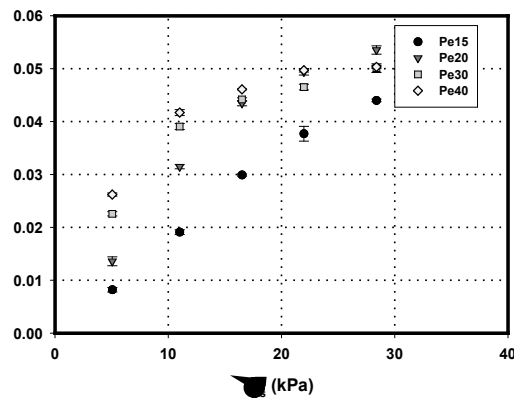


Figura 8.3.3.4: Tiempos de impacto para 4 de las espumas analizadas, en primer impacto, para una altura de caída de 14 cm, en función de la variación del esfuerzo estático a través del segundo procedimiento (muestras en las que varía la masa del conjunto impactador).

En las figuras 8.3.3.5 y 8.3.3.6 se representan, para el primer y el segundo procedimientos de variación de σ_s , respectivamente, los esfuerzos estáticos correspondientes a los máximos de los ajustes 8.3.3.1. El esfuerzo correspondiente a estos máximos en cada familia de materiales (PE exceptuando el Copex y EVA) para el primer procedimiento aumenta a medida que se incrementa la densidad relativa de la espuma considerada (figura 8.3.3.5).

En el caso de las espumas Pe15, Pe20, Pe30 y Pe40, este aumento es función de grado dos en la densidad relativa (ρ_f/ρ_s) de las citadas espumas (figura 8.3.3.6).



De esta forma, y para este primer procedimiento de variación de σ_s , se obtuvo que los tiempos de impacto más largos para altos esfuerzos estáticos corresponden a las espumas más densas, mientras que para bajos esfuerzos son las menos densas las que presentan una duración mayor del mismo. Conectando este resultado con la idea de que un mayor tiempo de impacto está asociado a una mejor capacidad de amortiguamiento, podemos concluir que cuanto mayor es el esfuerzo estático considerado más densa habrá de ser la espuma de comportamiento óptimo para la situación.

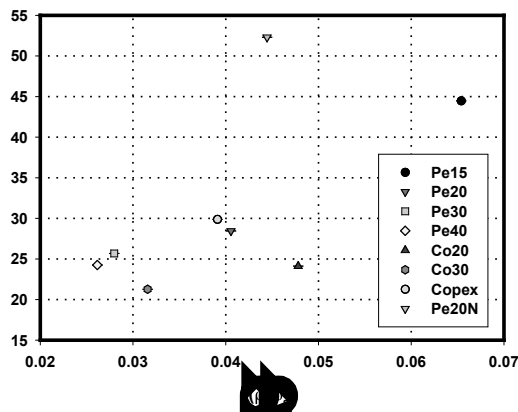


Figura 8.3.3.5: Posición del máximo del tiempo de impacto en función de la densidad relativa para el segundo procedimiento de variación del esfuerzo estático.

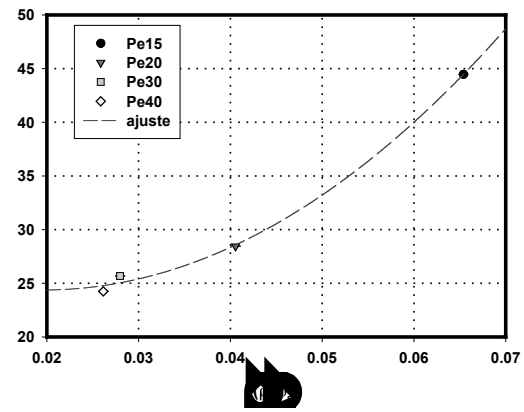


Figura 8.3.3.6: Posición del máximo del tiempo de impacto en cuatro materiales con base PE, en función de la densidad relativa (segundo procedimiento),.

En el caso del segundo procedimiento, se estudió la evolución para la espuma Pe20N de la posición del máximo en función de la velocidad de sollicitación (altura de caída) observándose una dependencia con la misma de tipo exponencial decreciente (figura 8.3.3.7):

$$\sigma_m = (\sigma_m)_0 + v_0 e^{-bv}$$

donde $(\sigma_m)_0, v_0, b$ son constantes.

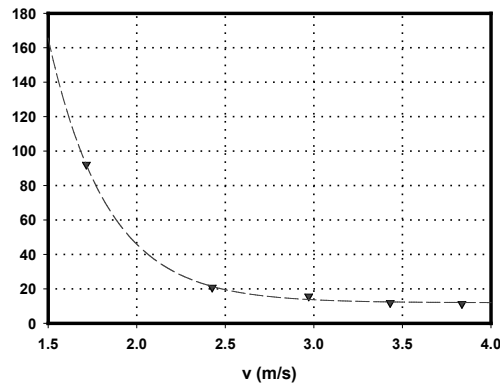


Figura 8.3.3.7: Posición del máximo del tiempo de impacto para el primer procedimiento de variación del esfuerzo estático en función de la velocidad de contacto.

Comparando los valores de tiempos característicos de impacto proporcionados por los dos procedimientos para la espuma Pe20N y una altura de caída de 14 cm (figura 8.3.3.8) se puede observar que el valor de este parámetro es ligeramente mayor en el caso de cambiar la geometría de las probetas que cuando se cambia de peso del conjunto impactador.

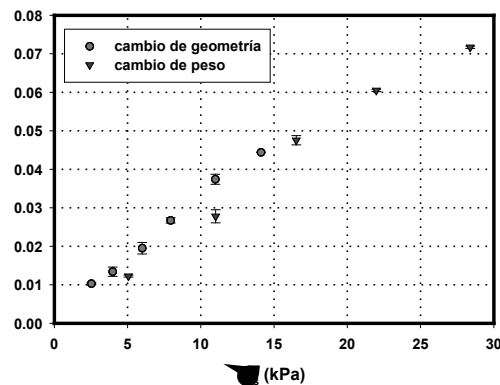


Figura 8.3.3.8: Comparativa entre los valores del tiempo de impacto para una espuma Pe20N, en primer impacto, obtenidos en ensayos en los que se siguieron los dos procedimientos de variación del esfuerzo estático.

Por último señalar que los valores de tiempo de impacto disminuyeron con el número de impacto en una serie sucesiva de los mismos sobre la misma probeta, para los dos procedimientos de variación de σ_s (figuras 8.3.3.9 y 8.3.3.10).

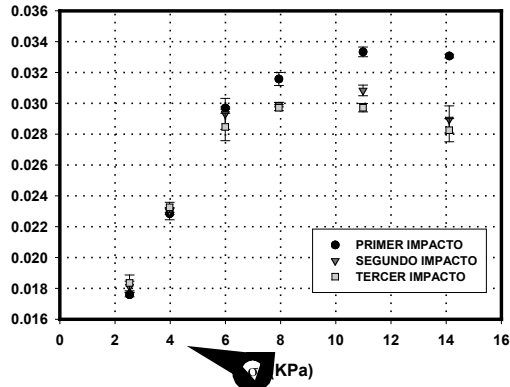


Figura 8.3.3.9: Valores del tiempo de impacto, en función del esfuerzo estático durante el impacto (método 1), para una espuma Pe20N entre el primer y el tercer impacto de una serie sucesiva de los mismos, separados por intervalos de dos minutos y para una altura de caída de 75 cm.

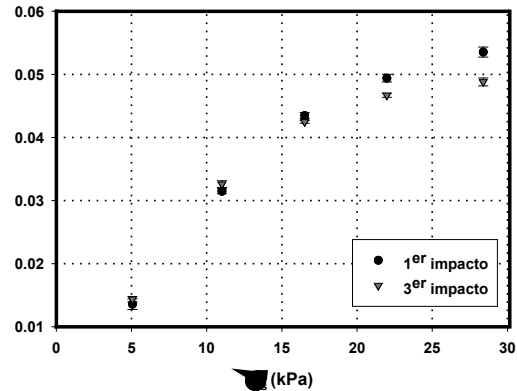


Figura 8.3.3.10: Valores del tiempo de impacto, en función del esfuerzo estático durante el impacto (método 2), para una espuma Pe15 en primer y tercer impacto de una serie sucesiva de los mismos, separados por intervalos de dos minutos (altura 15 cm).

8.3.4 Máxima Deformación.

La máxima deformación se tomó como el mayor valor de ésta durante el impacto (figura 8.3.4.1).

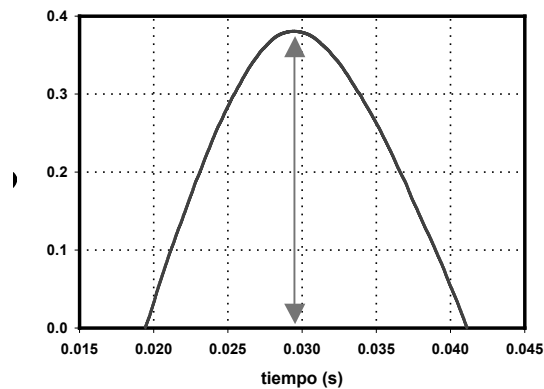


Figura 8.3.4.1 Valores de la deformación en función del tiempo para un impacto sobre una espuma Pe20N para una altura de 30 cm y un esfuerzo estático de 8 kPa (se señala en rojo el valor de la deformación máxima durante el impacto).

Se estudió como en los casos anteriores la evolución del máximo desplazamiento y de la máxima deformación (que se obtiene dividiendo el valor anterior por el espesor inicial de la probeta) para los dos procedimientos



propuestos de variación del esfuerzo estático (σ_s). Tanto en el caso del procedimiento, en el que cambia la geometría de las probetas, como en el del procedimiento, en el que cambia el peso del conjunto impactador, se observó que, las curvas que representan el máximo desplazamiento en función de σ_s , (figuras 8.3.4.2 y 8.3.4.3, respectivamente) así como las de la máxima deformación (figuras 8.3.4.4 y 8.3.4.5) se ajustan, a las siguientes funciones:

$$\varepsilon = (\varepsilon)_0 + a(\sigma_s) + b(\sigma_s)^2 \quad (8.3.4.1)$$

donde ε representa el máximo desplazamiento o la deformación máxima, σ_s el esfuerzo estático, y $(\varepsilon)_0, a, b$, son constantes que dependen de la altura de caída y de la espuma considerada.

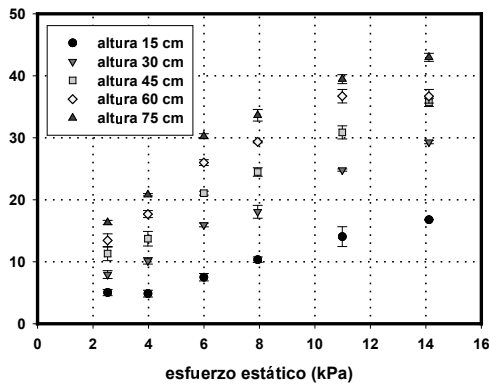


Figura 8.3.4.2: Valores del máximo desplazamiento (en mm) en el caso de una espuma Pe20N, en primer impacto, para diferentes alturas de caída, en función de la variación del esfuerzo estático a través del primer procedimiento.

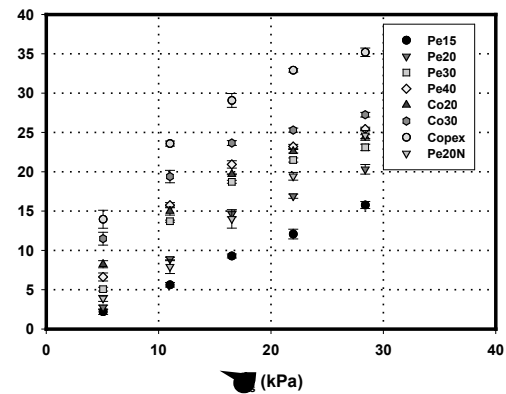


Figura 8.3.4.3: Resumen de los valores correspondientes al desplazamiento máximo para las espumas estudiadas, en primer impacto, en función de la variación del esfuerzo estático mediante el segundo procedimiento (h=14 cm).

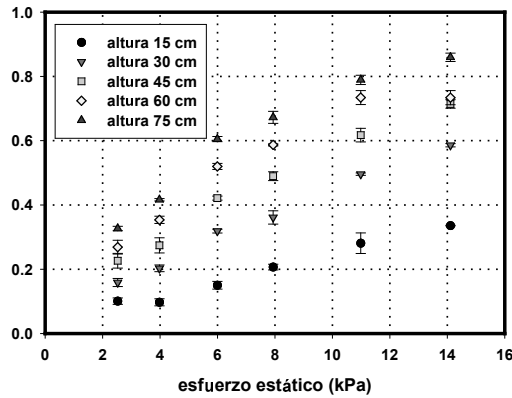


Figura 8.3.4.4: Valores de la deformación máxima para una espuma Pe20N, en primer impacto, desde diferentes alturas de caída, en función de la variación del esfuerzo estático a través del primer procedimiento.

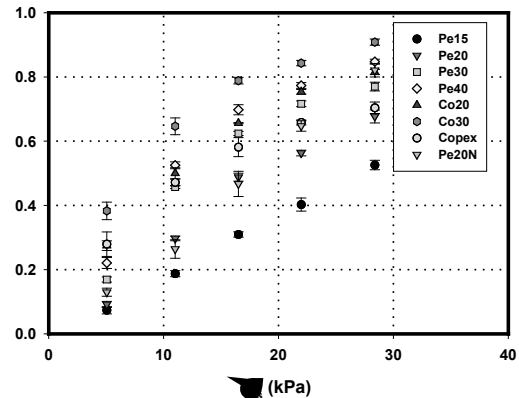


Figura 8.3.4.5: Resumen de los valores correspondientes a la máxima deformación para las espumas estudiadas, en primer impacto, para el segundo procedimiento y una altura de caída de 14 cm.

En el caso de las espumas con base PE de mayor densidad (Pe15 y Pe20N) los valores de la máxima deformación y del desplazamiento se ajustaron a rectas (caso particular de 8.3.4.1 en el que $b=0$) en función del esfuerzo estático, para el segundo procedimiento, durante el impacto (figura 8.3.4.6), observándose que la pendiente de las mismas es mayor para la espuma de menor densidad.

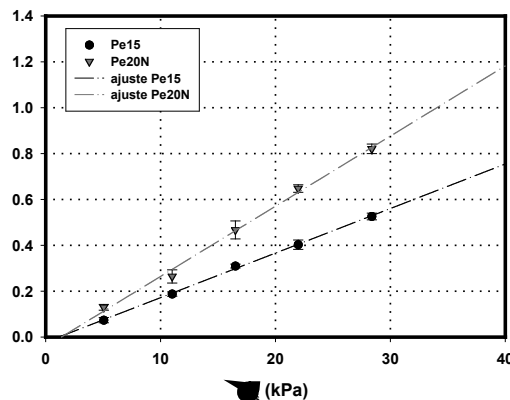


Figura 8.3.4.6: Valores correspondientes a la máxima deformación para las espumas Pe15 y Pe20N, en primer impacto, para una altura de caída de 14 cm, en función de la variación del esfuerzo estático a través del segundo procedimiento.

Para los materiales, en los que a través del segundo procedimiento, el comportamiento de la máxima deformación variaba de forma parabólica con el esfuerzo estático (esto es, todos menos el Pe15 y el Pe20N en los que aumenta de forma lineal en el rango medido), la posición del máximo de las parábolas (en kPa) aumenta a medida que lo hace la densidad relativa de la espuma



considerada, tanto en espumas con base PE como en aquellas con base EVA (figura 8.3.4.7).

El valor que corresponde al máximo de las parábolas se representa en la figura 8.3.4.8 para los materiales Pe20, Pe30 y Pe40. En la figura se puede observar que a partir de un valor de (ρ_f/ρ_s) , el valor de este máximo supera la unidad, siendo éste el mayor valor teórico que puede presentar la deformación convencional. Este valor de densidad puede ser considerado como el que señala el límite entre el comportamiento parabólico y el lineal.

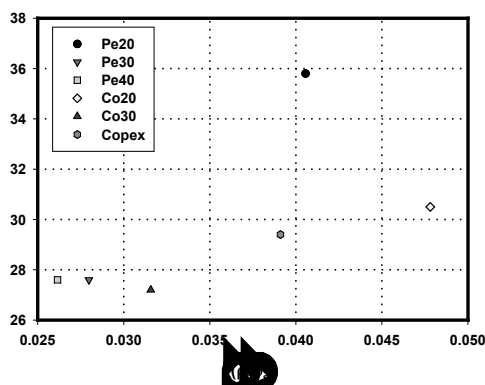


Figura 8.3.4.7: Valores para la posición del máximo correspondiente a la deformación en las espumas analizadas exceptuando las Pe15 y Pe20N, para el primer impacto, y una altura de caída de 14 cm, en función de su densidad relativa a través del segundo procedimiento.

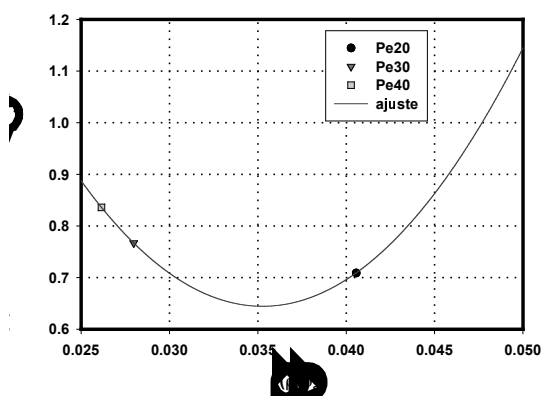


Figura 8.3.4.8: Valores absolutos del máximo de la deformación para las espumas Pe20, Pe30 y Pe40, en primer impacto, para una altura de caída de 14 cm, en función de su densidad relativa a través del segundo procedimiento.

Asimismo, para la espuma Pe20N, a través del primer procedimiento de variación de σ_s , el comportamiento de la máxima deformación varió de forma parabólica con el esfuerzo estático (para todas las alturas excepto la menor, 15 cm, para la que aumentó de forma lineal en el rango medido). La posición del máximo de las parábolas (en kPa) disminuye a medida que lo hace la velocidad promedio de sollicitación (altura) (figura 8.3.4.9).

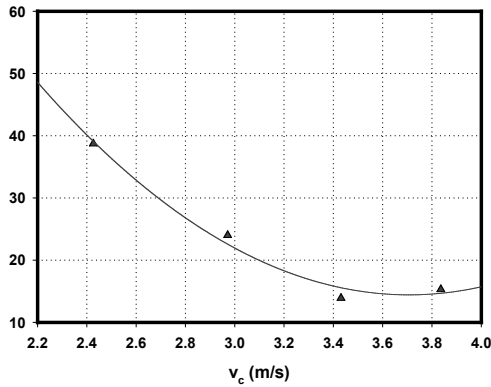


Figura 8.3.4.9: Valores para la posición del máximo correspondiente a la deformación en la espuma Pe20N, para el primer impacto, y cuatro alturas de caída, en función de la velocidad de contacto, a través del primer procedimiento.

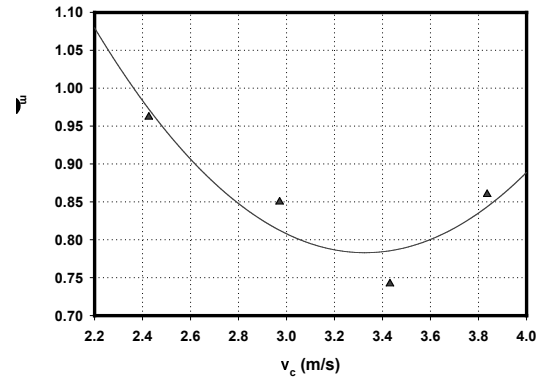


Figura 8.3.4.10: Valores absolutos del máximo de la deformación en la espuma Pe20N, para el primer impacto, y cuatro alturas de caída, en función de la velocidad de contacto, mediante el primer procedimiento de variación del esfuerzo estático.

El valor que corresponde al máximo de las parábolas se representa en la figura 8.3.4.10. En la figura se puede observar que existe un valor de velocidad de contacto cercano a 2.4 m/s, que puede ser considerado como el que señala el límite entre el comportamiento parabólico y el lineal.

En los párrafos anteriores, y de forma implícita se ha denominado deformación unitaria en compresión al cociente:

$$\epsilon = \frac{e_0 - e_f}{e_0} \quad (8.3.4.2)$$

donde ϵ, e_0, e_f representan, respectivamente la deformación unitaria, el espesor inicial de la probeta y su espesor final.

Definiendo un nuevo parámetro ϵ_R , que denominaremos “deformación real” o “verdadera deformación”, como el cambio de espesor instantáneo, en forma diferencial, a través de:

$$d\epsilon_R = -\frac{de}{e} \quad (8.3.4.3)$$

Esta definición tiene en cuenta que a medida que se deforma la probeta, el espesor de referencia debe ser el espesor que presenta en ese instante y no



el inicial, como hace la definición convencional de la deformación [Barroso e Ibáñez, (2002)].

En la ecuación (8.3.4.3) el signo menos proviene del hecho de que si:

$e_0 - e_f > 0 \Rightarrow \Delta e < 0 \Rightarrow \Delta \varepsilon_R > 0$, de forma que tanto en forma incremental como diferencial se cumple con el criterio de signos escogido que:

$$\text{signo}(\Delta \varepsilon_R) = -\text{signo}(\Delta e)$$

Así, integrando (8.3.4.3) entre los límites apropiados se obtiene:

$$\int_0^{\varepsilon_R} d\varepsilon_R = \int_{e_0}^{e_f} \left(-\frac{de}{e} \right) \Rightarrow \varepsilon_R = \ln \left(\frac{e_0}{e_f} \right) \quad (8.3.4.4)$$

La relación entre la “deformación real” (ε_R) y la convencional (ε) se puede deducir a partir de las expresiones 8.3.4.2 y 8.3.4.4:

$$\varepsilon_R = -\ln(1 - \varepsilon) \quad (8.3.4.5)$$

La deformación convencional sólo coincide con la real para pequeñas deformaciones, es decir para valores de $\varepsilon \geq 0.1$.

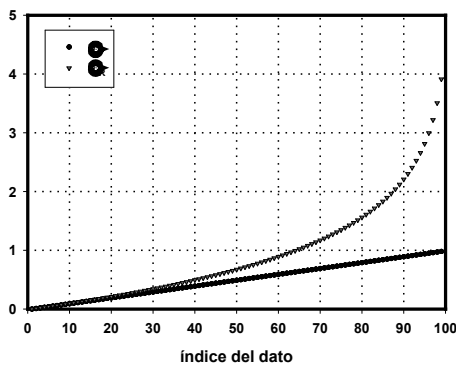


Figura 8.3.4.11: Comparativa entre los valores de la deformación convencional y la real.

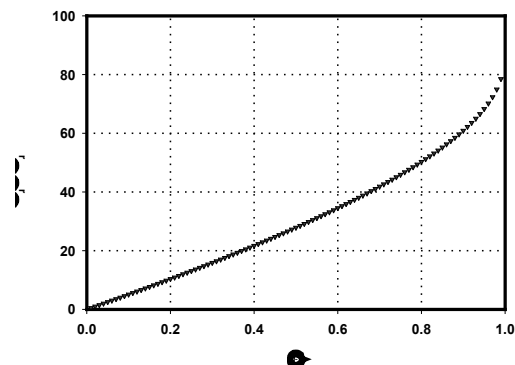


Figura 8.3.4.12: Variación relativa (en tanto por ciento) de la deformación real sobre la convencional en función de esta segunda.

Esta representación tiene 3 ventajas fundamentales [Barroso e Ibáñez, (2002)]:

- i) A través de esta parametrización, las curvas de ensayos de tracción son equivalentes a las que se obtiene en ensayos de compresión. Para matizar ésto señalaremos que para una probeta que se deforma en tracción hasta alcanzar el doble de su longitud inicial $\varepsilon = 1$ (alargamiento del 100%), mientras que en compresión, la longitud



final de la misma probeta para obtener la misma deformación debería ser cero, lo que no tiene sentido físico. No obstante, de forma intuitiva, para que las dos deformaciones sean equivalentes, basta con que la longitud final en el caso de la compresión sea la mitad de la inicial.

- ii) Se elimina el valor máximo de 1, que presenta la representación convencional.
- iii) La deformación real total se puede obtener por sucesivos incrementos de deformación real, mientras que esta aditividad no es posible en el caso de la deformación convencional.

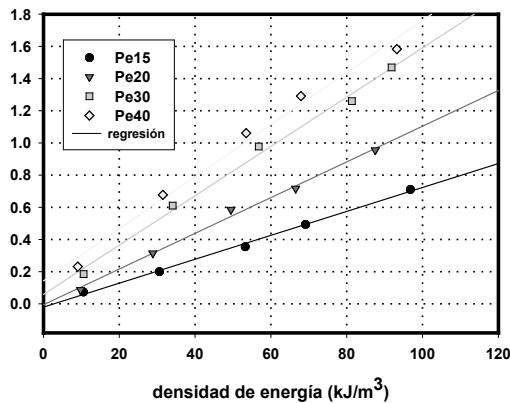


Figura 8.3.4.13: Resumen de valores de la deformación real en función de la densidad de energía incidente, en primer impacto, en el caso de espumas con base PE, para el segundo procedimiento de variación del esfuerzo estático (h=14 cm).

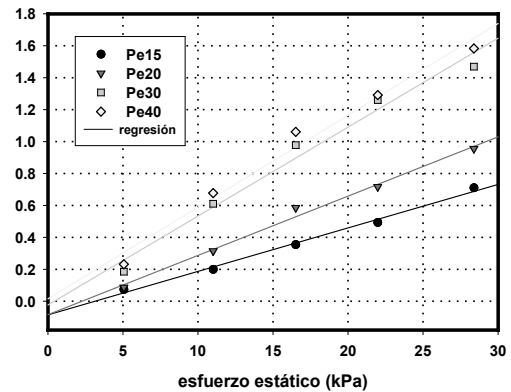


Figura 8.3.4.14: Valores de la deformación real en función del esfuerzo estático, para una altura de caída de 14cm en primer impacto, en el caso de espumas con base PE, para el segundo procedimiento de variación del esfuerzo estático.

Se estudiaron los valores de ϵ_R , para las espumas analizadas, en distintas condiciones de impacto plano, siguiendo los dos procedimientos de variación de esfuerzo estático propuestos.

Los valores de ϵ_R , para las espumas con base PE presentaron una notable linealidad, tanto en función de la densidad de energía incidente (figura 8.3.4.13) como del esfuerzo estático (figura 8.3.4.14), en ensayos en los que se siguió el segundo procedimiento (el de cambio de masa del conjunto impactador), disminuyendo la pendiente de las rectas obtenidas a medida que aumenta la densidad de la espuma considerada.

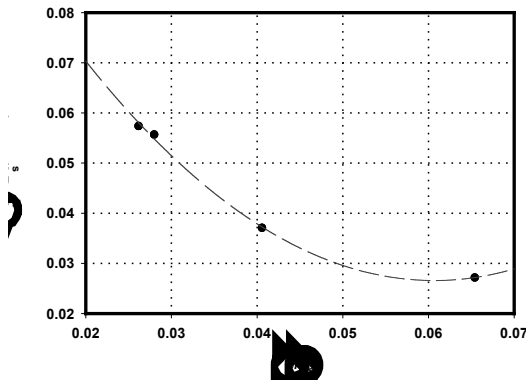


Figura 8.3.4.15: Valores de las pendientes de las rectas que representan la deformación real vs. σ_s , para espumas con base PE en función de su densidad relativa para procedimiento de variación de la masa del conjunto impactador.

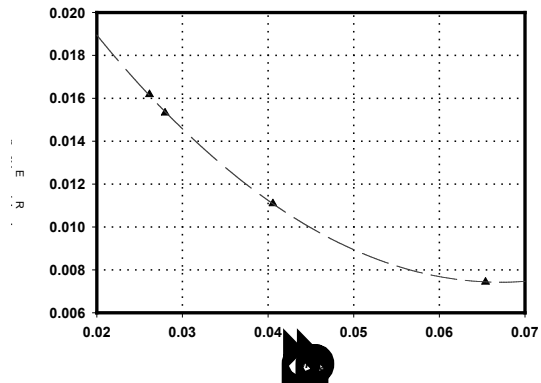


Figura 8.3.4.16: Valores de las pendientes de las rectas que representan la deformación real vs. la densidad de energía incidente para espumas con base PE en función de la densidad relativa de la espuma considerada para el segundo procedimiento .

En las figuras 8.3.4.15 y 8.3.4.16 se representan, respectivamente, las pendientes de las rectas ε_R vs. ρ_E (deformación real vs. densidad de energía incidente) y ε_R vs. σ_s (deformación real vs. esfuerzo estático), en función de la densidad relativa de cuatro espumas con base PE, para el segundo procedimiento. Así y a partir de los datos representados en las figuras:

$$\frac{d^2 \varepsilon_R}{d\sigma_s d(\rho_f/\rho_s)} = A + B \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right) \quad (8.3.4.6)$$

$$\frac{d^2 \varepsilon_R}{d\rho_E d(\rho_f/\rho_s)} = A' + B' \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right) \quad (8.3.4.7)$$

Y suponiendo, razonablemente, que σ_s y (ρ_f/ρ_s) son independientes:

$$\varepsilon_R = \left[a_0 + a_1 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right) + a_2 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2 \right] (a_3 + a_4 \sigma_s) \quad (8.3.4.8)$$

$$\varepsilon_R = \left[a'_0 + a'_1 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right) + a'_2 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2 \right] (a'_3 + a'_4 \rho_E) \quad (8.3.4.9)$$

Expresiones en las que: $a_i, a'_j; i, j = 1, \dots, 4$ son constantes en función de las variables involucradas en cada caso.



Así, en ambos casos, la deformación real disminuye a medida que aumenta la densidad, y lo hace según una cierta función de grado 2 en la densidad relativa, aumentando linealmente con el esfuerzo estático aplicado durante el impacto, en el primer caso, y con la densidad de energía incidente en el segundo.

Tanto a_4 , como a'_4 son constantes dimensionales cuyo valor indica la variación de ϵ_R con cada unidad de variación de σ_s , o de ρ_E , respectivamente.

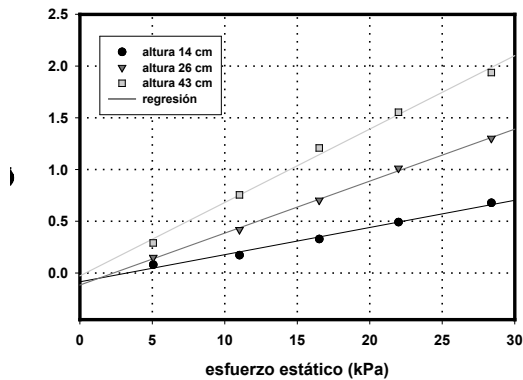


Figura 8.3.4.17: Valores de la deformación real para una espuma Pe20N, para tres alturas de caída diferentes, en función del esfuerzo estático (segundo procedimiento de variación), durante el primer impacto.

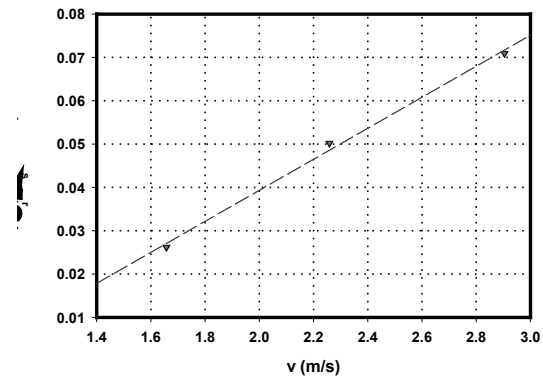


Figura 8.3.4.18: Valores de las pendientes de las rectas que representan la deformación real vs. σ_s , para una espuma Pe20N en función de la velocidad de contacto para el segundo procedimiento.

También se estudió, para este segundo procedimiento de variación de σ_s , la evolución de la deformación real (ϵ_R) con la velocidad de contacto entre el impactador y la probeta (v_c). Este estudio se realizó en el caso de una espuma Pe20N, para tres alturas de caída.

De nuevo, como se puede apreciar en la figura 8.3.4.17, los valores de ϵ_R mostraron una relación lineal con σ_s , para las tres alturas de caída, aumentando la pendiente de las rectas obtenidas a medida que lo hace la velocidad de contacto (altura de caída).



De forma que a partir de la figura 8.3.4.18 tenemos que:

$$\frac{d^2 \epsilon_R}{d\sigma_s dv} = cte$$

indicativo de una relación entre estas tres variables expresable como:

$$\epsilon_R = (a_0 + a_1 v)(a_2 + a_3 \sigma_s) \tag{8.3.4.10}$$

Así, la deformación real para una espuma dada parece aumentar a medida que lo hace la velocidad de contacto y el esfuerzo estático aplicado durante el impacto.

De nuevo, tanto a_1 , como a_3 son constantes dimensionales cuyo valor indica la variación de ϵ_R con cada unidad de variación de v , o de σ_s , respectivamente.

Por otra parte, se observó una relación aproximadamente lineal entre ϵ_R y ρ_E (densidad de energía incidente) para las tres alturas de caída (figura 8.3.4.19).

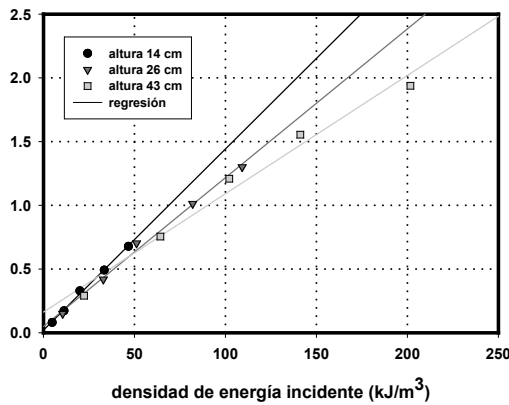


Figura 8.3.4.19: Valores de la deformación real para una espuma Pe20N, para tres alturas de caída diferentes, en función de la densidad de energía incidente (probetas en las que varía la masa del conjunto impactador), durante el primer impacto.

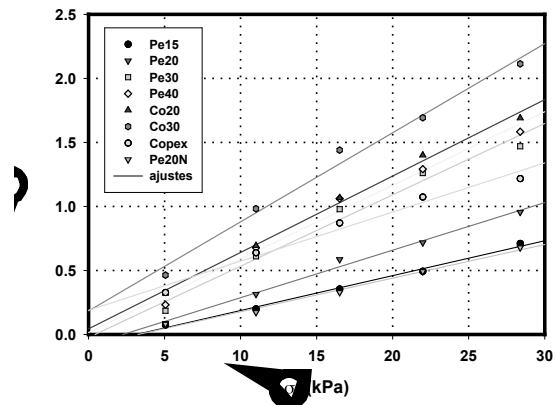


Figura 8.3.4.20: Resumen de valores de la deformación real en función de la densidad de energía incidente, para una altura de caída de 14cm en primer impacto para todas las espumas analizadas a través del segundo procedimiento de variación de σ_s .

En la figura 8.3.4.20 se representa un resumen de los valores de ϵ_R para las espumas analizadas a través de este segundo procedimiento (variación de la masa del impactador), y se puede observar que para todos los materiales



estudiados la relación entre la deformación real y el esfuerzo estático es aproximadamente lineal.

Paralelamente se estudió, para el primer procedimiento de variación de σ_s (variación de la geometría de la probeta), la evolución de la deformación real (ϵ_R) con la velocidad de contacto entre el impactador y la probeta (v_c). Este estudio se realizó en el caso de una espuma Pe20N, para cinco alturas de caída.

En la figura 8.3.4.17 se representan los valores de ϵ_R , que mostraron una relación lineal con σ_s , para toda las alturas de caída, aumentando de nuevo la pendiente de las rectas obtenidas a medida que lo hace la velocidad de contacto (altura de caída).

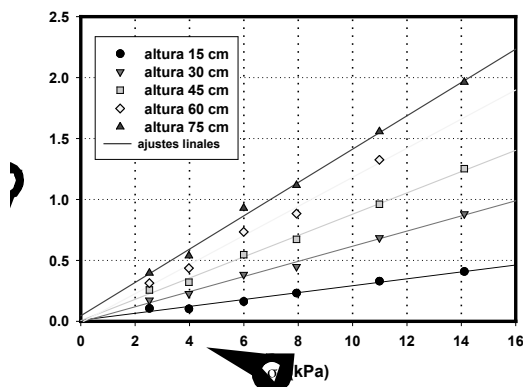


Figura 8.3.4.21: Valores de la deformación real para una espuma Pe20N, para cinco alturas de caída diferentes, en función del esfuerzo estático durante el impacto, para el primer impacto.

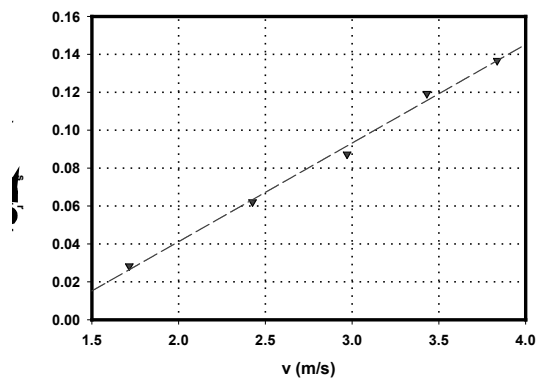


Figura 8.3.4.22: Valores de las pendientes de las rectas que representan la deformación real vs. σ_s , para una espuma Pe20N en función de la velocidad de contacto, para el primer procedimiento.

Así, también para este primer procedimiento de variación del esfuerzo estático, parece cumplirse la relación 8.3.4.10 entre ϵ_R, v y σ_s .

En la figura 8.3.4.23 se muestran juntas las rectas presentadas previamente en las figuras 8.3.4.18 y 8.3.4.22, que representan la variación de las pendientes de las rectas (ϵ_R vs. σ_s) en función de la velocidad de contacto para los dos procedimientos, observándose, que si bien a bajas velocidades las dos pendientes son prácticamente iguales (figura 8.3.4.24), a medida que aumenta v_c , los valores de las pendientes se van diferenciando con claridad, siendo



mayores para el procedimiento de variación de la geometría, hecho indicativo de mayores valores para la deformación real (ϵ_R) en las mismas condiciones de impacto para este primer procedimiento.

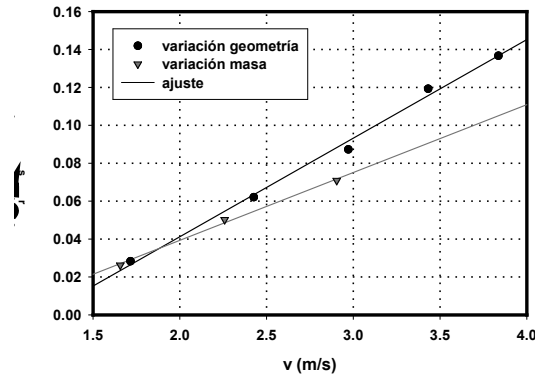


Figura 8.3.4.23: Comparativa para los valores de las pendientes de las rectas que representan la deformación real vs. σ_s , para una espuma Pe20N en función de la velocidad de contacto, para los dos procedimientos de variación del esfuerzo estático durante el impacto.

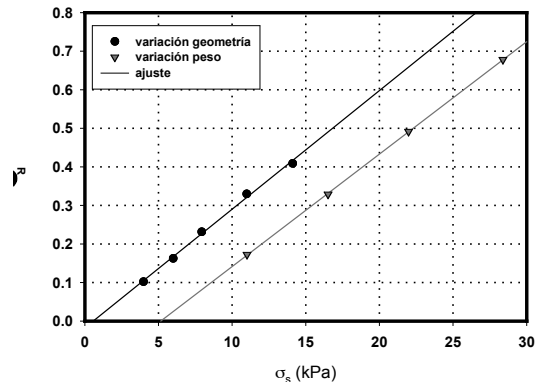


Figura 8.3.4.24: Comparativa entre los valores de la deformación real máxima para una espuma Pe20N, en primer impacto, obtenidos en ensayos en los que se siguieron los dos procedimientos de variación del esfuerzo estático, para una altura de 14 cm.

Por último, señalar que tanto los valores de la máxima deformación como del máximo desplazamiento aumentaron con el número de impacto en una serie sucesiva de los mismos sobre la misma probeta, para los dos procedimientos de variación de σ_s (figuras 8.3.4.23 y 8.3.4.24).

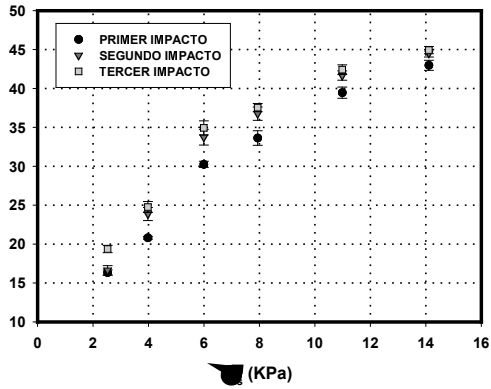


Figura 8.3.4.25: Valores del máximo desplazamiento, en función del esfuerzo estático durante el impacto (primer procedimiento), para una espuma Pe20N entre el primer y el tercer impacto de una serie sucesiva de los mismos, separados por intervalos de dos minutos y para una altura de caída de 75 cm.

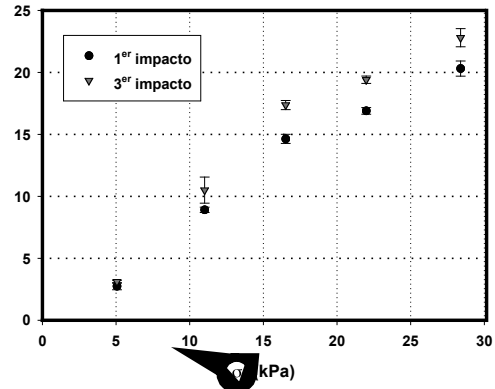


Figura 8.3.4.26: Valores del máximo desplazamiento, en función del esfuerzo estático durante el impacto (segundo procedimiento), para una espuma Pe20N en primer y tercer impacto de una serie sucesiva de los mismos, separados por intervalos de dos minutos (altura 15 cm).

8.3.5 Pico de Deceleración y Curvas de Amortiguamiento.

Denominaremos pico de deceleración al valor mínimo de la curva que representa la aceleración del conjunto impactador frente al tiempo, durante un impacto.

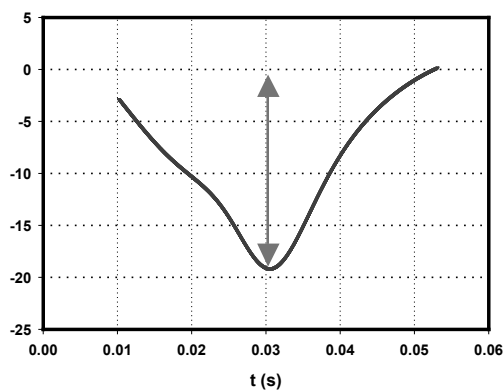


Figura 8.3.5.1 Valores de la deceleración en función del tiempo para un impacto sobre una espuma Pe20N para una altura de 30 cm y un esfuerzo estático de 8 kPa (se señala en rojo el valor del pico de deceleración durante el impacto).



Este parámetro se mide en unidades de g, ($g = 9.81m/s^2$).

Llamaremos “curva de amortiguamiento” para probetas de espesor fijo de espuma dada y una altura de caída constante, a aquella curva en las que se representa el valor de los picos de deceleración obtenidos durante el impacto para diferentes esfuerzos estáticos [Mills, (1994)].

Desde el punto de vista de las aplicaciones, especialmente el embalaje y la protección frente a impacto, las espumas que entren a formar parte de sistemas de amortiguamiento han de ser capaces de absorber la energía involucrada en el choque sin someter a los objetos protegidos a deceleraciones excesivas (mayores que el “factor de fragilidad” cuidadosamente definido fenomenológicamente) que puedan causar daños en el mismo. De esta forma, en unas condiciones de esfuerzo estático (σ_s), altura de caída (velocidad de contacto) y geometría de impacto fijas, la espuma más eficaz en la protección va a ser aquella que proporcione valores absolutos de deceleración menores durante el choque [Gibson y Ashby, (1997)], [Mustin, (1968)], [Brown, (1959)], [Mills, (1994)].

Así pues, el conocimiento de las curvas de amortiguamiento, tiene por objeto la determinación de la capacidad de absorción de energía, en condiciones de impacto plano, en función del esfuerzo estático, para los materiales analizados, medida a través de la máxima deceleración a la que se ve sometido el conjunto impactador durante el choque.

Como ya se ha señalado reiteradamente, las dos señales registradas durante el impacto son el desplazamiento y la fuerza transmitida en función del tiempo. A partir de la primera de ellas obtendremos la deceleración a la que se ve sometido el conjunto impactador durante el choque siguiendo el procedimiento brevemente apuntado a continuación.

En primer lugar se ajustan los valores de desplazamiento a una función racional del tipo:

$$D(t) = \frac{A(t)}{B(t)} = \frac{a + bt + ct^2 + dt^3 + et^4}{1 + ft + gt^2 + ht^3 + it^4} \quad (8.3.5.1)$$



donde $D(t)$ representa el desplazamiento instantáneo, t el tiempo y $a, b, c, d, e, f, g, h, i$ son constantes.

En todos los casos analizados, tanto los ajustes (figura 8.3.5.2), como la evolución de los residuos (diferencia entre los valores reales y los calculados) fueron excelentes.

Una vez obtenida la función $D(t)$, se forman analíticamente sus dos derivadas sucesivas:

$$\frac{dD}{dt} = D' = \frac{A'(t)B(t) - A(t)B'(t)}{[B(t)]^2}$$

$$\frac{d^2D}{dt^2} = D'' = \frac{[A''(t)B(t) - A(t)B''(t)] - 2B(t)B'(t)[A'(t)B(t) - A(t)B'(t)]}{[B(t)]^4}$$

En la figura 8.3.5.1 se representaron los valores que presenta esta derivada, en unidades de g , para un impacto sobre una espuma Pe20N.

Así, por último, se tomó como valor para el pico de deceleración el que corresponde al mínimo de esta segunda derivada en función del tiempo durante el impacto.

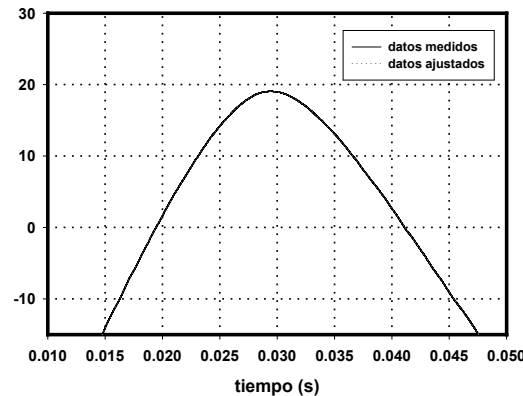


Figura 8.3.5.2: Ajuste de los datos de desplazamiento, medidos experimentalmente al tipo de funciones racionales descritas en el texto.

Se construyeron las curvas de amortiguamiento de todos los materiales analizados, para diferentes alturas de caída, siguiendo, de forma independiente, pero paralela, los dos procedimientos de variación de σ_s descritos en los párrafos anteriores.



En las figuras 8.3.5.3 y 8.3.5.4 se representan las curvas de amortiguamiento obtenidas a diferentes alturas de caída para la espuma Pe20N, mediante, respectivamente, el primer y segundo procedimientos de variación del esfuerzo estático durante el impacto.

En ambos casos se puede observar en las citadas figuras que:

- i) Las curvas tienen una forma característica. A muy bajos esfuerzos, cuando $\sigma_s \rightarrow 0$, el pico de deceleración crece asintóticamente. A medida que aumenta σ_s , la curva alcanza un mínimo, para crecer nuevamente de forma monótona para esfuerzos estáticos mayores.
- ii) Tanto la posición del mínimo de las curvas, como el valor que presentan en él éstas, dependen de la altura de caída (velocidad de contacto).

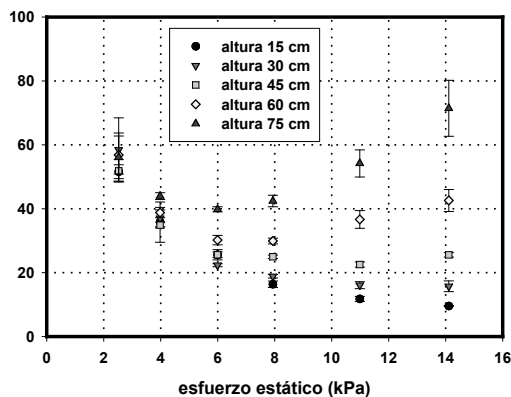


Figura 8.3.5.3: Curvas de amortiguamiento correspondientes a la espuma Pe20N en primer impacto a diferentes alturas, construidas siguiendo el primer procedimiento de variación del esfuerzo estático.

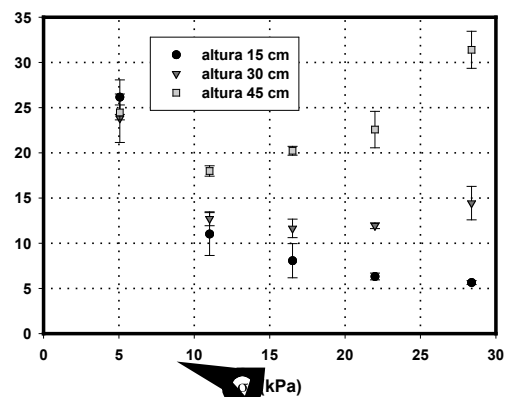


Figura 8.3.5.4: Curvas de amortiguamiento correspondientes a la espuma Pe20N, en primer impacto para diferentes alturas, construidas siguiendo el segundo procedimiento de variación del esfuerzo estático.

En las figuras 8.3.5.3 y 8.3.5.4 se puede observar que a medida que aumenta la altura de caída (velocidad de contacto entre el impactador y la probeta), el valor de σ_s que corresponde a la posición del mínimo de las curvas de amortiguamiento, se desplaza hacia esfuerzos estáticos menores para los dos procedimientos (figura 8.3.5.6). Además, los valores que presentan las curvas en el mínimo, aumentan a medida que lo hace la altura de caída (figura



8.3.5.5), siendo los valores que corresponden al procedimiento de variación de la geometría de la probeta mayores para todos los datos experimentales obtenidos. No obstante, como se puede observar en la figura 8.3.5.4 parece que la extrapolación de la tendencia que presentan los valores del segundo procedimiento corta a la otra para velocidades de contacto de en torno a 4 m/s.

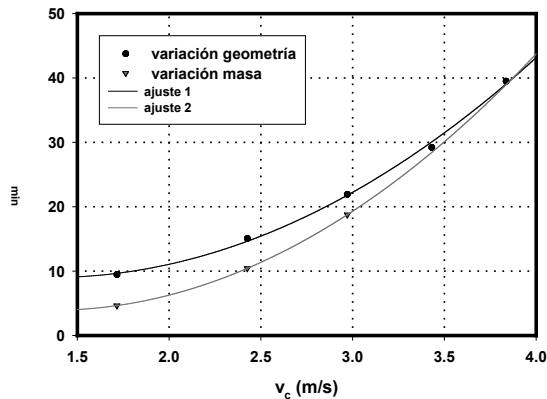


Figura 8.3.5.5: Valores que presentan las curvas de amortiguamiento en el mínimo para los dos procedimientos de variación del esfuerzo estático durante el impacto, en el caso de una espuma Pe20N a diferentes alturas de caída.

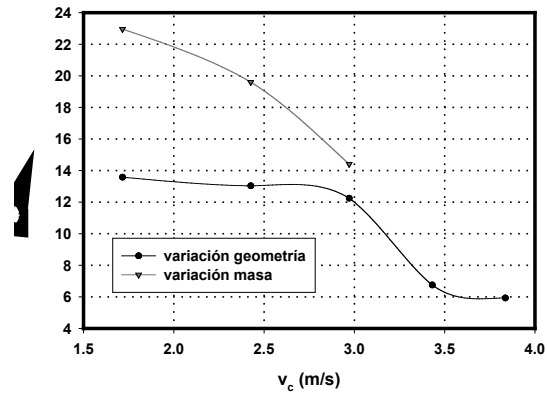


Figura 8.3.5.6: Valores de σ_s que corresponden al mínimo de las curvas de amortiguamiento, para los dos procedimientos de variación del esfuerzo estático durante el impacto, en el caso de una espuma Pe20N a diferentes alturas de caída.

Se estudió, como en los apartados anteriores, el efecto sobre las curvas de amortiguamiento, del cambio de σ_s a través de los dos procedimientos de variación propuestos.

Debido a la gran cantidad de trabajo experimental involucrado, se realizó el estudio comparativo únicamente sobre la espuma Pe20N. En el caso de la variación de la geometría de la probeta (procedimiento 1) se escogieron cinco alturas de caída, con tres impactos sucesivos por probeta separados por un intervalo de 2 minutos, mientras que para la variación del esfuerzo a través del cambio de la masa del conjunto impactador (procedimiento 2) se eligieron tres alturas de caída y tres impactos sucesivos.

En el segundo caso se restringió el rango de variación de las alturas de caída debido a la importante severidad de los impactos a elevados esfuerzos estáticos. Como ejemplo, se señalará que en el caso de los ensayos a través de



este segundo procedimiento a 28.38 kPa y una altura de caída de 45 cm, la masa del conjunto impactador fue de 7.24 Kg y la altura real de caída de más de medio metro, lo que supone una importante cantidad de energía disponible durante el impacto.

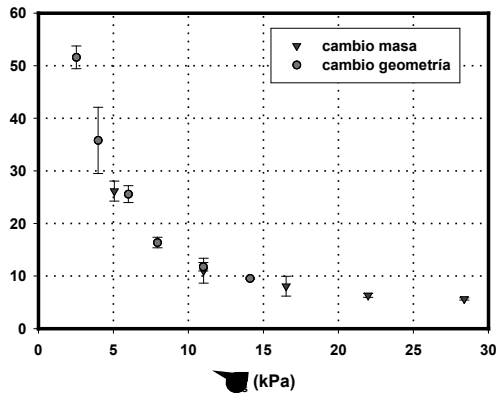


Figura 8.3.5.7: Comparativa entre las curvas de amortiguamiento correspondientes a la espuma Pe20N, en primer impacto para una altura de 15 cm, construidas siguiendo ambos procedimientos de variación del esfuerzo estático.

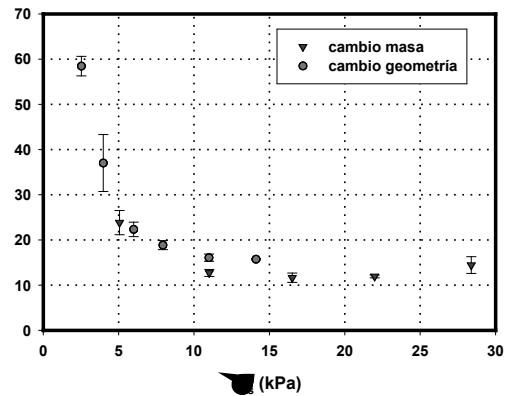


Figura 8.3.5.8: Comparativa entre las curvas de amortiguamiento correspondientes a la espuma Pe20N, en primer impacto para una altura de 30 cm, construidas siguiendo ambos procedimientos de variación del esfuerzo estático.

En las figuras 8.3.5.7, 8.3.5.8 y 8.3.5.9 se representan comparativamente las curvas de amortiguamiento obtenidas mediante los dos procedimientos para la citada espuma a tres alturas diferentes de caída.

En el caso de la figura 8.3.5.7, correspondiente a una altura de caída teórica de 15 cm, las tendencias de las dos curvas de amortiguamiento representadas parecen similares, al menos en la zona de intersección de ambas. Sin embargo, para una altura de 30 cm (figura 8.3.5.8) se observan diferencias que quedan fuera de la incertidumbre experimental por encima de unos 8 kPa. Los valores de deceleración obtenidos para esta altura que corresponden al primer procedimiento de variación de σ_s (variación de la geometría de la probeta) son iguales o mayores en todo el rango medido que los obtenidos mediante el primer procedimiento.

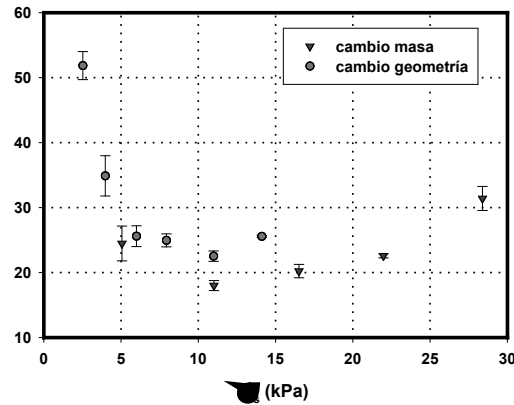


Figura 8.3.5.9: Comparativa entre las curvas de amortiguamiento correspondientes a la espuma Pe20N, en primer impacto para una altura de 45 cm, construidas siguiendo ambos procedimientos de variación del esfuerzo estático.

También para la tercera altura de caída (figura 8.3.5.9) se cumple lo señalado para la de 30 cm, observándose claras diferencias desde los 5 kPa y presentando las dos curvas una nítida tendencia divergente para esfuerzos estáticos crecientes.

Estas diferencias en las curvas de amortiguamiento ya fueron apuntadas por Sims [Sims y Bennett, (1998)] en el caso de espumas flexibles de celda abierta con base poliuretano y poliéster, obteniendo el citado autor la misma divergencia a altos esfuerzos, con valores para el pico de deceleración mayores para las probetas con diferente geometría que para aquellas en las que se varía la masa del conjunto impactador en condiciones de impacto plano e igualdad de esfuerzo estático.

Por otra parte, el mínimo de las curvas de amortiguamiento está caracterizado al menos por dos valores $\sigma_{s,min}$, G_{min} , aunque no es necesariamente un punto, sino que para algunas espumas abarca un amplio rango de esfuerzos. Su posición establece, en unas condiciones de altura de caída y espesor de probeta dadas, la zona de comportamiento óptimo en impacto plano para una espuma determinada.

En las figuras 8.3.5.5 y 8.3.5.6 se vio cómo evolucionaban, para una espuma Pe20N, en función de la velocidad de contacto (altura de caída), los valores de σ_s y el valor que presenta la deceleración en el mínimo de las curvas de amortiguamiento, para los dos procedimientos de variación del esfuerzo.



También se estudió la evolución del mínimo de estas curvas, mediante los dos procedimientos, en los materiales con base PE.

En todos los casos analizados se observó que para una altura de caída y un espesor de probeta fijos:

- i) El valor de σ_s correspondiente al mínimo de las curvas, se desplaza hacia valores menores a medida que disminuye la densidad de la espuma.
- ii) Los valores de deceleración correspondientes a los mínimos de las curvas de amortiguamiento aumentan a medida que se reduce el valor de densidad para la espuma considerada.

En la figura 8.3.5.11 se representan, como ejemplo, sin las barras de error, las curvas de amortiguamiento obtenidas mediante el primer procedimiento, para 4 de estos materiales, a una altura de 45 cm.

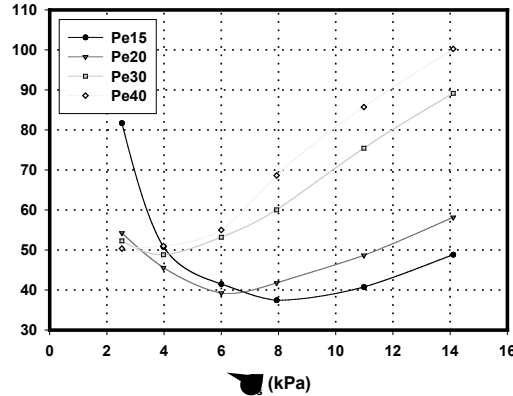


Figura 8.3.5.11: Curvas de amortiguamiento correspondientes a cuatro espumas con base PE, en primer impacto para una altura de 45 cm, construidas siguiendo el primer procedimiento de variación del esfuerzo estático (cambio de la geometría de la probeta).

La evolución de los esfuerzos $\sigma_{s,min}$ y de las deceleraciones $G_{s,min}$, correspondientes al mínimo de las curvas de amortiguamiento del citado ejemplo se representan en las figuras 8.3.5.11 y 8.3.5.12, donde se pueden observar tanto el aumento del primer parámetro como la disminución del segundo con el crecimiento de la densidad, anteriormente señalados de forma general.

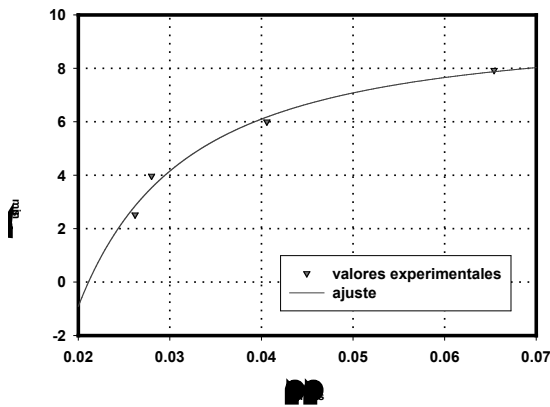


Figura 8.3.5.12: Valores de σ_s que corresponden al mínimo de las curvas de amortiguamiento, en primer impacto, para el primer procedimiento de variación del esfuerzo estático, en el caso de espumas con base PE a una altura de caída de 45 cm.

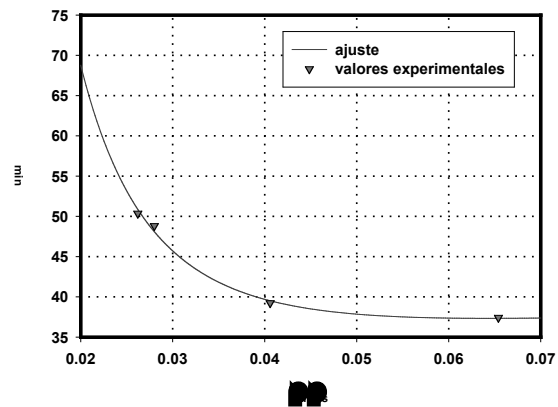


Figura 8.3.5.13: Valores para la deceleración en primer impacto que presentan las curvas de amortiguamiento en el mínimo, para el primer procedimiento de variación del esfuerzo estático, en el caso de espumas con base PE a una altura de caída de 45 cm.

Una vez construidas las curvas de amortiguamiento, en diferentes condiciones experimentales, para los materiales analizados, se estudió la posibilidad de predecir los valores de éstas, a partir de una serie de modelos teóricos que estudian el comportamiento del gas durante el ciclo de compresión-expansión, mediante ciertas hipótesis simplificadoras.

Dos de estos modelos fueron propuestos por Burgess [Burgess, (1988)], mientras que el resto fueron formulados por el autor de la presente memoria.

En el apéndice A se deducen detalladamente las ecuaciones de las curvas de amortiguamiento para dichos modelos, resumiéndose éstas en la tabla 8.3.5.1.

Brevemente señalaremos que en el modelo “*adiabático*” se considera que el ciclo de compresión-expansión del gas contenido en las celdillas, durante el impacto, puede considerarse en términos termodinámicos como un proceso adiabático. El modelo “*isotérmico*”, a su vez lo define como un proceso modelizable a temperatura constante. En los modelos adiabático e isotérmico “*modificados*”, se introduce la densidad de la espuma (que como se vio en el capítulo 2 está relacionada con la fracción de gas en volumen). El modelo “*adiabático I*” es una derivación de los cálculos para el adiabático omitiendo la simplificación de considerar despreciable durante el impacto σ_s frente a la



sobrepresión en el interior de las celdillas. Finalmente en el modelo que se denominó “*adiabático+polímero*” se tiene en cuenta el efecto del polímero base.

modelo	Ecuación para las curvas de amortiguamiento	constantes relevantes
<i>Adiabático</i>	$G_{\max} = \frac{P_0}{\sigma_s} (1 + R)^{\frac{n}{n-1}}$	$R = \frac{\sigma_s (n-1)h}{P_0 b}$
<i>Adiabático modificado</i>	$G_{\max} = \frac{P_0}{\sigma_s} (1 + R)^{\frac{n}{n-1}}$	$R = \frac{\sigma_s (n-1)h}{P_0 b (1 - \rho/\rho_s)}$
<i>Adiabático I</i>	$G_{\max} = \frac{P_0}{\sigma_s} (1 + R)^{\frac{n}{n-1}} - 1$	$R = \frac{[-h + b \varepsilon_{\max} (1 - \rho/\rho_s)] (1 - n) \sigma_s}{P_0 b (1 - \rho/\rho_s)}$
<i>Isotérmico</i>	$G_{\max} = \frac{P_0}{\sigma_s} \exp\left(\frac{\sigma_s h}{P_0 b}\right)$	-----
<i>Isotérmico modificado</i>	$G_{\max} = \frac{P_0}{\sigma_s} \exp\left[\frac{\sigma_s h}{P_0 b (1 - \rho/\rho_s)}\right]$	-----
<i>Adiabático+polímero</i>	$G_{\max} = \frac{P_0}{\sigma_s} (1 + R)^{\frac{n}{n-1}} - 1$	R (ver apéndice)

Tabla 8.3.5.1: Resumen de las expresiones previstas por los diferentes modelos teóricos para los valores máximos de la deceleración durante el impacto, donde (G_{\max}) representa el máximo valor de deceleración durante el impacto, (P_0) la presión inicial en el interior de las celdillas, (σ_s) el esfuerzo estático durante el impacto, ($n = c_p/c_v$) la relación de capacidades caloríficas para el gas contenido en las celdillas, (h) la altura de caída, (b) el espesor de la probeta, (ε_{\max}) la máxima deformación y (ρ_f/ρ_s) la densidad relativa de la espuma considerada.

En la figura 8.3.5.14 se representan comparativamente las curvas de amortiguamiento para cuatro espumas con base PE y los valores previstos por el modelo adiabático para la contribución a las mismas de la compresión del gas contenido en las celdas (calculada para una altura de caída de 45 cm y un espesor de probeta de 30 mm). Estas curvas muestran, sin lugar a dudas, la destacable contribución del gas contenido en las celdas (en el caso de espumas con celda cerrada a la respuesta dinámica de las mismas).

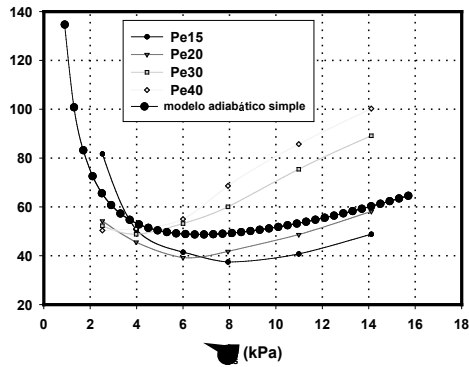


Figura 8.3.5.14: Valores experimentales y predichos por el modelo adiabático simple, para las curvas de amortiguamiento correspondientes a cuatro espumas con base PE, en primer impacto para una altura de 45 cm, construidas siguiendo el primer procedimiento de variación del esfuerzo estático (cambio de la geometría de la probeta).

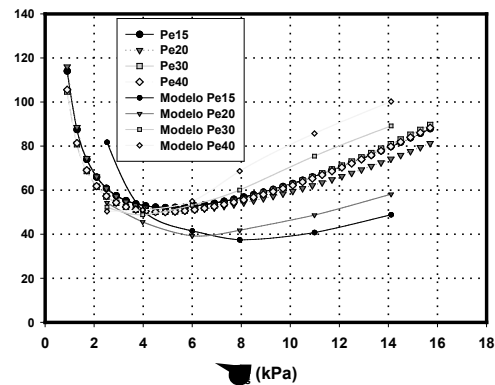


Figura 8.3.5.15: Comparativa entre los valores experimentales y los predichos por el modelo adiabático I modificado, para las curvas de amortiguamiento correspondientes a cuatro espumas con base PE, en primer impacto para una altura de 45 cm, construidas siguiendo el primer procedimiento de variación del esfuerzo estático.

Además es preciso resaltar, que, como se muestra en el apéndice A, aún cuando se prescinde de la contribución del polímero base, tanto los modelos “*adiabático*” como “*adiabático modificado*”, predicen adecuadamente, de forma cualitativa, la tendencia de los mínimos de las curvas de amortiguamiento ($\sigma_{s,min}, G_{min}$) con la variación del espesor de probeta y la altura de caída.

Los valores previstos para la contribución de la compresión del gas contenido en las celdillas a las curvas de amortiguamiento, construidas a 45 cm de altura, a través del modelo isotérmico, se representan en 8.3.5.16. Como en el caso adiabático, la teoría predice que esta contribución es la misma para todos los materiales, al excluir el efecto de la densidad de la espuma.

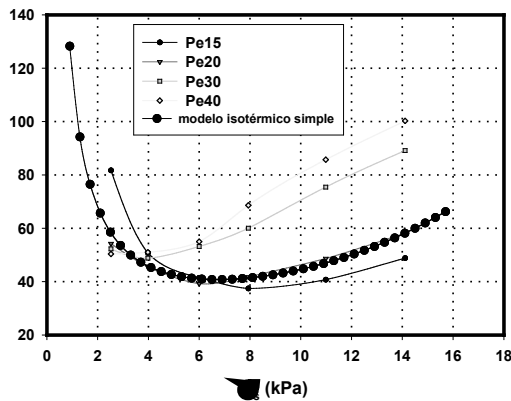


Figura 8.3.5.16: Valores medidos experimentalmente y predichos por el modelo isotérmico, para las curvas de amortiguamiento correspondientes a cuatro espumas con base PE, en primer impacto para una altura de 45 cm, construidas siguiendo el primer procedimiento de variación del esfuerzo estático (cambio de la geometría de la probeta).

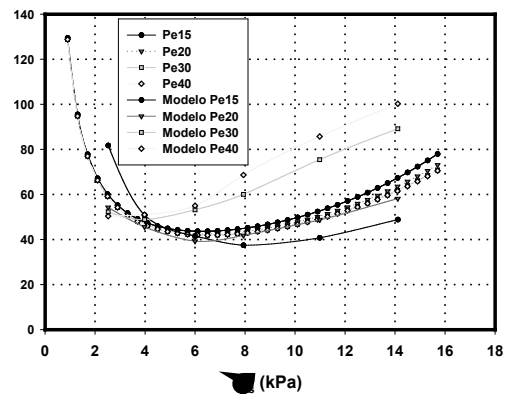


Figura 8.3.5.17: Comparativa entre los valores experimentales y los predichos por el modelo isotérmico modificado, para las curvas de amortiguamiento correspondientes a cuatro espumas con base PE, en primer impacto para una altura de 45 cm, construidas siguiendo el primer procedimiento de variación del esfuerzo estático.

Asimismo, en las figuras 8.3.5.16 y 8.3.5.17 se representan respectivamente, la contribución del gas a las curvas de amortiguamiento, pronosticada por los modelos adiabático e isotérmico modificados, en los que se introduce el término que da cuenta de la densidad de la espuma considerada. No obstante es necesario insistir en que se sigue omitiendo en estos dos modelos el efecto del polímero base y que el término (ρ_f/ρ_s) introducido, aparece asociado a la dependencia del volumen total equivalente de gas por probeta, con la densidad.

Las contribuciones a las curvas de amortiguamiento previstas por los diferentes modelos de compresión adiabática, en el caso de una espuma Pe20N (altura de caída 75 cm, espesor de probeta 50 mm, primer procedimiento) se representan en la figura 8.3.5.18. Es interesante apuntar que, aun cuando, sorprendentemente, son los modelos más simples (adiabático e isotérmico) los que proporcionan los valores más cercanos a obtenidos experimentalmente, estos modelos son, por necesidad, conceptualmente inexactos, por tres razones fundamentales [Burgess, (1988)]:



- i) Ignoran la presencia del polímero base.
- ii) Omiten el efecto de la conductividad térmica sobre la respuesta dinámica de la espuma.
- iii) En el caso de procesos politrópicos (incluye a los isotérmicos con $n=1$):

$$\int P dV = Cte \times \int_{V_0}^{V_0} V^{-n} dV = 0$$

Con lo que suponen que durante el ciclo de compresión-expansión el trabajo realizado por el gas encerrado en las celdillas es nulo, lo que no parece muy razonable.

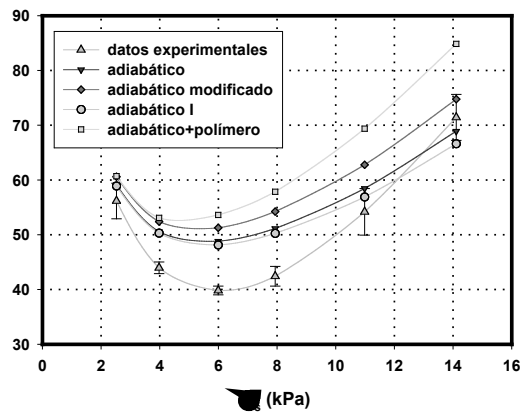


Figura 8.3.5.18: Comparativa entre los valores experimentales y los previstos por los diferentes modelos adiabáticos, para las curvas de amortiguamiento correspondientes a una espuma Pe20N, en primer impacto para una altura de 75 cm (primer procedimiento).

En cualquier caso es obligado señalar que aceptando la dependencia funcional prevista por los dos modelos citados y ajustando a las ecuaciones previstas

$$G_{\max} = \frac{p_1}{\sigma_s} (1 + p_2 \sigma_s)^{p_3} \quad (\text{modelo adiabático})$$

$$G_{\max} = \frac{p_1}{\sigma_s} e^{(p_2 \sigma_s)} \quad (\text{modelo isotérmico})$$

donde p_1, p_2, p_3 son ahora parámetros, estos modelos producen buenos ajustes (figura 8.3.5.19).

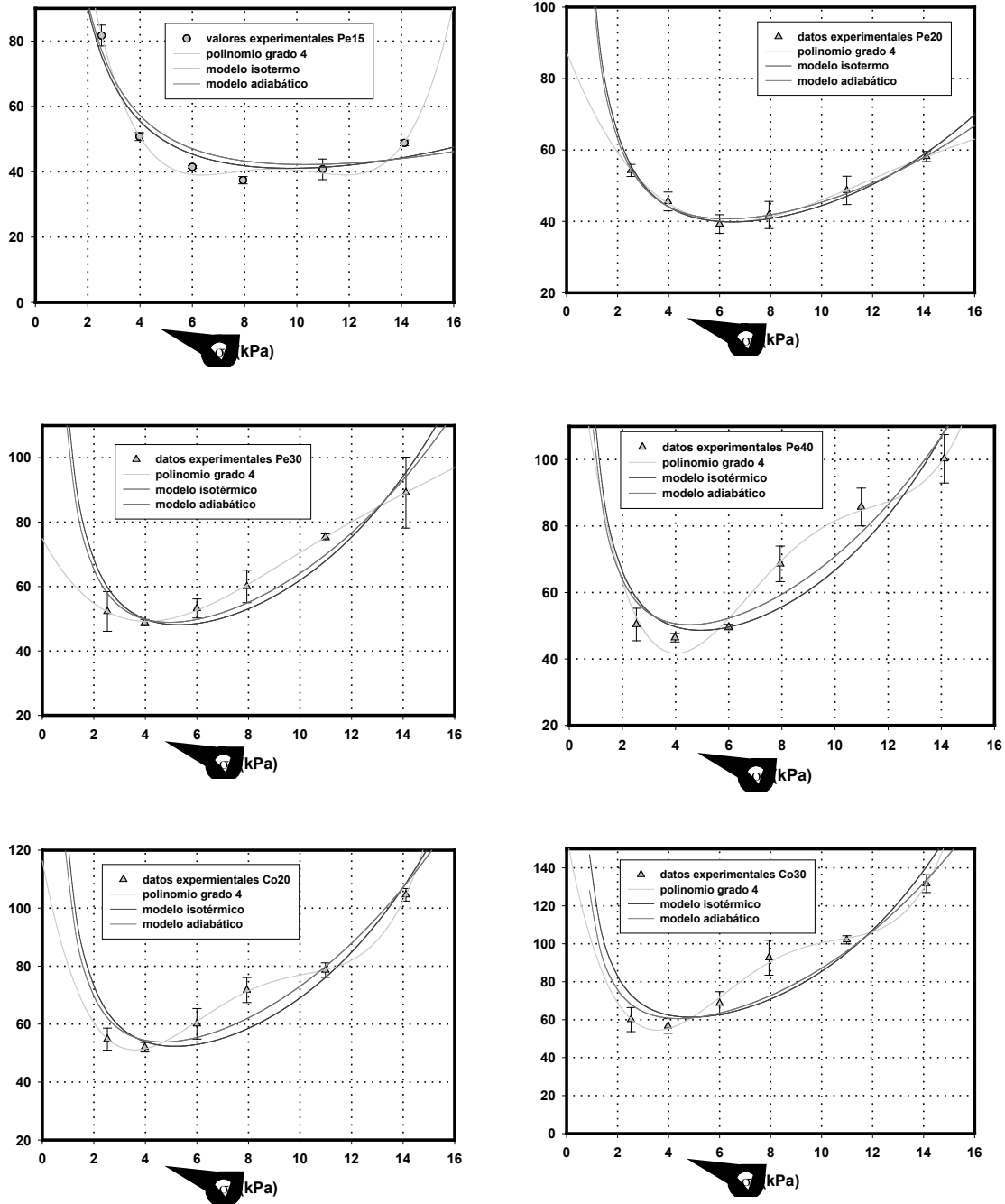


Figura 8.3.5.19: Comparativa entre los valores experimentales y los ajustes a las funciones predichas por los modelos isotérmico y adiabático, para las curvas de amortiguamiento correspondientes a seis de las espumas analizadas, en primer impacto para una altura de 45 cm y un espesor de probeta de 30 mm, (primer procedimiento).

Cada modelo marca una dependencia funcional para R . Con el fin de evaluar cuál de esas dependencias se acerca más a los valores capaces de reproducir las curvas de amortiguamiento, se analizaron los valores para la función R (figura 8.3.5.20) proporcionados por los ajustes de la figura 8.3.5.19 y los calculados por vía teórica a partir de los modelos. Mientras que para



bajas densidades (espuma Pe40), son los modelos adiabáticos los que proporcionan valores más próximos a los medidos, para densidades altas, es el modelo que incluye al polímero base el que suministra mejores valores para esta función. Para este último modelo se ajustaron los valores de R a una función con la dependencia prevista por la teoría (ver apéndice).

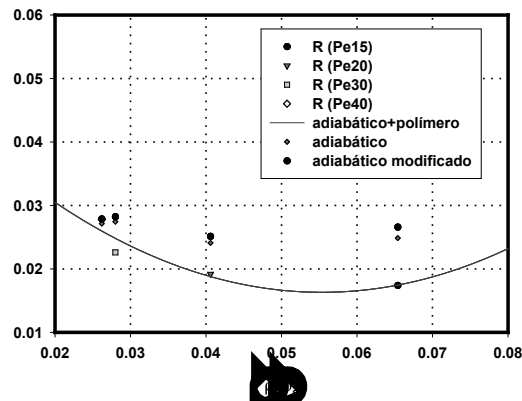


Figura 8.3.5.20: Comparativa entre los valores experimentales y los predichos por los ajustes para las funciones R que aparecen en los diferentes modelos adiabáticos, para las espumas con base PE en primer impacto para una altura de 45 cm, (primer procedimiento).

Por último como en todos los parámetros analizados, se estudió la evolución de los valores de máxima deceleración durante el impacto en series sucesivas de los mismos, separados por intervalos de 2 minutos.

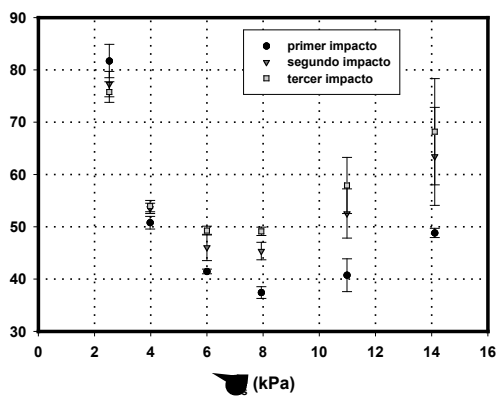


Figura 8.3.5.21: Curvas de amortiguamiento del material Pe15 entre el primer y el tercer impacto para 45 cm de altura teórica, esperando 2 minutos entre los sucesivos impactos (procedimiento 1).

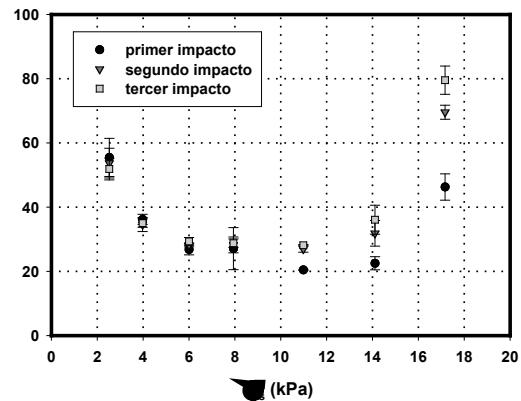


Figura 8.3.5.22: Curvas de amortiguamiento de la espuma Pe20N entre el primer y el tercer impacto para 45 cm de altura teórica, esperando 2 minutos entre los sucesivos impactos (procedimiento 1).



Resumiendo los resultados obtenidos, de los que se muestran tres ejemplos en las figuras 8.3.5.21, 8.3.5.22 y 8.3.5.23, señalaremos que para los dos procedimientos de variación del esfuerzo estático durante el impacto, y para todas las espumas analizadas se observó que mientras que a muy bajos esfuerzos los valores para el pico de deceleración disminuyen ligeramente, entre el primer y el tercer impacto, a medida que el esfuerzo estático aumenta, los valores de deceleración correspondientes al tercer impacto son notablemente mayores que los del primero. Además, la diferencia para estos valores entre el tercer y el primer impacto aumenta a medida que lo hace σ_s .

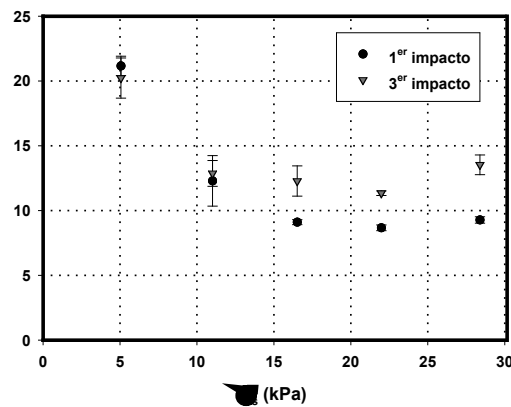


Figura 8.3.5.23: Curvas de amortiguamiento del material Pe20 para el primer y el tercer impacto a 45 cm de altura teórica, esperando 2 minutos entre los sucesivos impactos (procedimiento 2).

8.3.6 Comportamiento Viscoelástico.

Es conocido que los mecanismos de almacenamiento y disipación de energía están desfasados para materiales cuyo comportamiento tenga un carácter viscoelástico (como el PE) cuando se ven sometidos a cargas cíclicas y que la relación entre la energía disipada y la almacenada por ciclo de carga es proporcional a un cierto parámetro $\tan(\delta)$ que se puede expresar en términos del retardo entre el esfuerzo aplicado y la deformación obtenida [Ferry, (1980)].



Para estudiar el carácter viscoelástico y viscoplástico de la deformación durante el impacto, se analizaron los retardos entre ésta y la fuerza transmitida.

En la figura 8.3.6.1 se muestra gráficamente el tiempo retardo Δ en segundos entre la máxima deformación y la fuerza máxima transmitida durante el impacto. A partir de este retardo se formó un parámetro que se denominó “pseudofase” (δ):

$$\delta = 2\pi f \Delta = 2\pi \frac{1}{2 \times t_I} \Delta \quad (8.3.6.1)$$

donde f representa la frecuencia que calcularemos como el inverso del doble del tiempo de impacto.

El segundo parámetro que se utilizó en el estudio fue el que se denominó “pseudomódulo” definido como el cociente entre el esfuerzo y la deformación máximos característicos para el impacto considerado:

$$M = \frac{\sigma_{\max}}{\epsilon_{\max}} \quad (8.3.6.2)$$

A partir de estos dos se calcularon los pseudomódulos de almacenamiento (M') y de pérdidas (M''):

$$M' = M \cos \delta \quad (8.3.6.3)$$

$$M'' = M \sin \delta \quad (8.3.6.4)$$

que en el caso de las cargas cíclicas están relacionados, respectivamente, con la cantidad de energía almacenada de forma elástica y disipada, por ciclo, en el material.

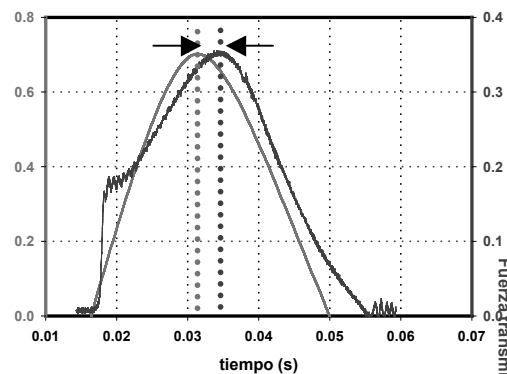


Figura 8.3.6.1: Retardo temporal entre la deformación y la fuerza transmitida en los que se han magnificado las diferencias para que sean apreciables.



Los valores de δ obtenidos para las espumas de mayor densidad, Pe15, Pe20 y Pe20N, mostraron máximos para ciertos valores del esfuerzo estático durante el impacto (σ_s), que están relacionados con condiciones en las que la proporción entre la energía disipada y la almacenada es mayor. Sin embargo estos máximos de δ se asociaron más que a un aumento en la capacidad de disipación de energía de estas espumas, medida a través de M'' , (figura 8.3.6.5), a una disminución en la capacidad de almacenamiento de energía en forma elástica para ciertos esfuerzos (figura 8.3.6.4).

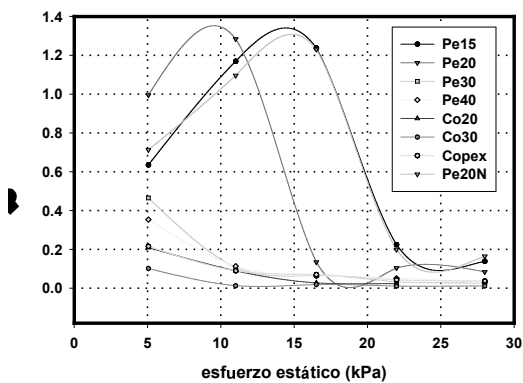


Figura 8.3.6.2: Resumen de los valores de la pseudofase, obtenidos en primer impacto, a una altura de 15 cm, variando el esfuerzo estático a través del segundo procedimiento (cambio de masa) para las espumas analizadas.

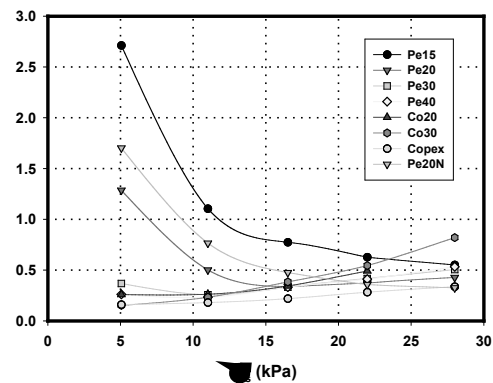


Figura 8.3.6.3: Resumen de los valores del pseudomódulo, obtenidos, en primer impacto, variando el estático a través del segundo procedimiento para las espumas analizadas, a una altura de 14 cm.

Sería interesante la comparación de estos resultados preliminares con los obtenidos mediante el análisis propuesto en el capítulo 7, para la obtención del módulo de almacenamiento y el de pérdidas a través del examen de las áreas de las curvas esfuerzo vs. deformación en impacto plano.

En la figura 8.3.6.3 se puede apreciar que los valores para el pseudomódulo, anteriormente definido como la relación entre el máximo esfuerzo transmitido y la máxima deformación obtenida aumenta con la densidad de la espuma considerada, salvo para esfuerzos muy elevados del orden de 28 kPa donde para las espumas de menor densidad aparecen efectos asociados con la densificación de las mismas.

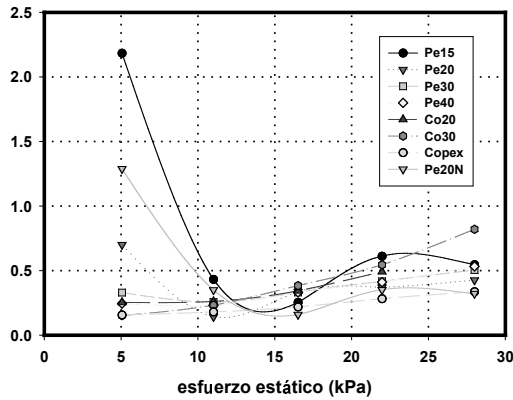


Figura 8.3.6.4: Resumen de los valores del pseudomódulo de almacenamiento obtenidos en primer impacto, a una altura de 15 cm para las espumas analizadas (método 2).

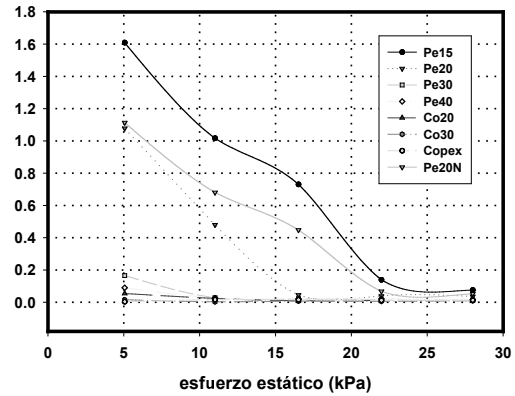


Figura 8.3.6.5: Resumen de los valores del pseudomódulo de pérdidas obtenidos, en primer impacto, según el segundo procedimiento para las espumas analizadas, a una altura de 15 cm.

Se examinó la variación de los valores para los parámetros anteriores con el cambio de la altura de caída (velocidad de contacto) para el caso de una espuma Pe20N y tres alturas diferentes. Únicamente señalaremos que mientras que la forma de la función representativa de δ y M no pareció cambiar, los máximos para el primer parámetro se desplazaron a esfuerzos menores a medida que aumentó la altura de caída (figura 8.3.6.6) al igual que el mínimo de la segunda (figura 8.3.6.7).

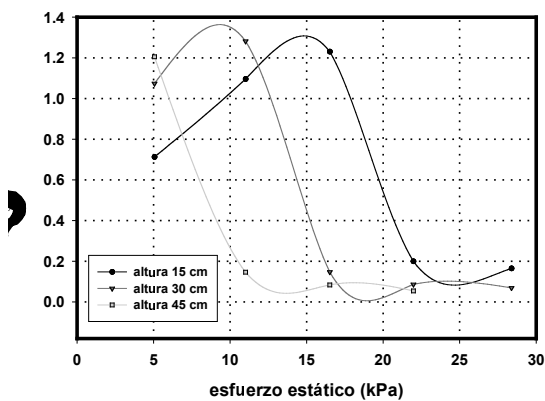


Figura 8.3.6.6: Resumen de los valores de la pseudofase, obtenidos en primer impacto, a tres alturas de caída, variando el esfuerzo estático según el segundo procedimiento para una espuma Pe20N.

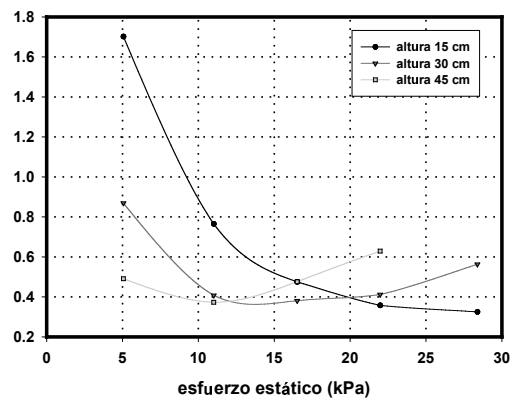


Figura 8.3.6.7: Resumen de los valores del pseudomódulo, obtenidos en primer impacto, a tres alturas de caída, variando el esfuerzo estático según el segundo procedimiento para una espuma Pe20N.



Por último, como en todos los apartados anteriores, se estudió el efecto del número de impacto en una serie sucesiva de los mismos. Destacar que, si bien para los materiales con base PE de mayor densidad, los valores de δ presentaban un máximo en función de σ_s , éste desaparecía en el tercer impacto (figura 8.3.6.8). En el caso de los materiales con base EVA, se observó que la forma de δ se mantenía, disminuyendo el máximo que presenta en función del número de impacto (figura 8.3.6.9).

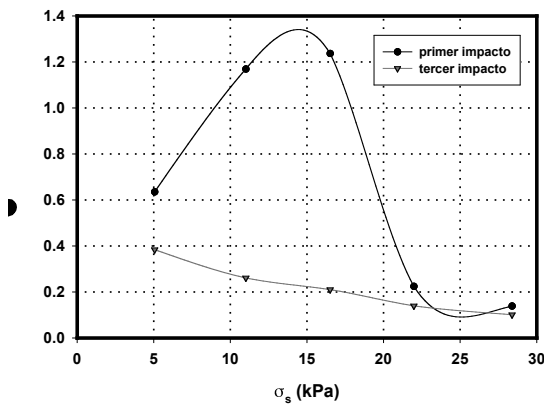


Figura 8.3.6.8: Valores de la pseudofase, obtenidos en primer y tercer impactos, a una altura de 15 cm, variando el esfuerzo estático según el segundo procedimiento, para una espuma Pe15.

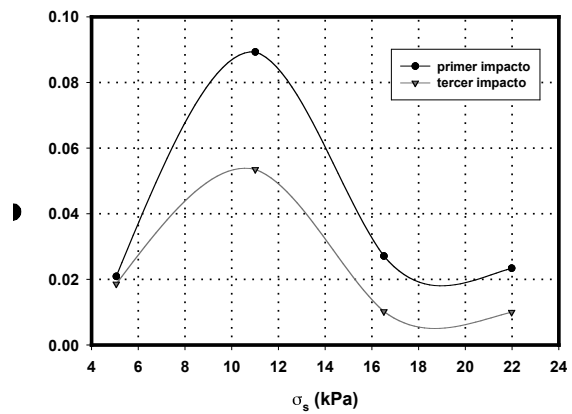


Figura 8.3.6.9: Valores de la pseudofase, obtenidos en primer y tercer impactos, a una altura de 15 cm, variando el esfuerzo estático según el segundo procedimiento, para una espuma Co20.



8.3.7 Impacto Tras Fluencia.

Ante la inexistencia de datos experimentales que afrontasen el efecto de los prolongados esfuerzos compresivos sobre la capacidad de absorción de energía en impacto para espumas poliméricas de baja densidad, se abordó un método de caracterización para los materiales analizados en diferentes condiciones de esfuerzo de fluencia.

8.3.7.1 Método Experimental.

Se sometieron las espumas analizadas a un período de compresión de 7 días, para cada esfuerzo de fluencia, período tras el cual se retiraron las probetas del banco de fluencia para someterlas, después de aguardar durante 3 minutos, a tres impactos sucesivos separados por intervalos de dos minutos, para una altura de caída de 30 cm.

El esfuerzo estático durante el impacto fue en todos los casos de 14.061 kPa salvo en los casos de las espumas Pe20N y Copex, para las que se utilizó un esfuerzo estático de 5.06 kPa.

8.3.7.2 Resultados Experimentales.

Para todas las espumas analizadas, la capacidad de absorción de energía en condiciones de impacto plano, medida a través del pico de deceleración, empeoró tras el período de fluencia (figuras 8.3.7.2 y 8.3.7.3). No obstante es preciso señalar que para las espumas de menor densidad, las curvas que representan la deceleración en función del esfuerzo de fluencia, como se aprecia en la figura 8.3.7.2, mostraron cambios de tendencia, que se asociaron con la variación de densidad que sufre la espuma durante la compresión.

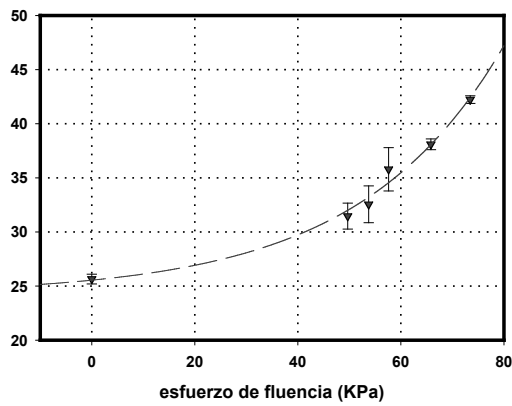


Figura 8.3.7.2.1: Valores de la máxima deceleración, en primer impacto, para una espuma Pe20N, para una altura de caída de 30 cm, tras estar sometida durante siete días a esfuerzos compresivos cuya magnitud se representa en el eje x.

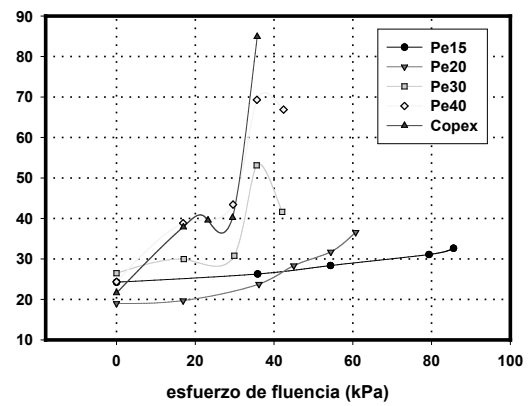


Figura 8.3.7.2.2: Resumen de valores de la máxima deceleración, en primer impacto, para cinco espumas con base PE, para una altura de caída de 30 cm, tras estar sometidas durante siete días a diferentes esfuerzos compresivos.

Estos inequívocos resultados refuerzan la imagen proporcionada por los modelos para las curvas de amortiguamiento, relativa a la importancia del gas contenido en las celdas en la respuesta mecánica en impacto plano de las espumas estudiadas. Por otra parte pone de manifiesto la relevancia que tiene la fluencia en el deterioro de la respuesta de estas espumas ante impactos.

Resumiendo brevemente los resultados presentados en el capítulo:

- i) Se ha observado que para las espumas estudiadas, el cambio de esfuerzo estático (σ_s), analizado mediante los dos procedimientos descritos en el texto (cambio de la geometría de la probeta o de la masa del conjunto impactador) no es equivalente, de forma que los valores para diferentes parámetros característicos del impacto, como la máxima deformación, el tiempo de impacto, la fuerza máxima transmitida o el pico de deceleración, son diferentes en ambos casos.
- ii) Se ha puesto de manifiesto que la “deformación real” o “verdadera deformación” máxima (ϵ_R), que sufren las espumas durante el impacto depende linealmente, para una densidad dada, del esfuerzo



estático durante el impacto, de la altura de caída y de la densidad de energía incidente.

- iii) Se han construido las curvas de amortiguamiento para las espumas estudiadas, demostrando que esta respuesta depende esencialmente de la densidad de la espuma considerada, de la altura de caída, del espesor de probeta y del esfuerzo estático durante el impacto.
- iv) Se ha observado también, que existen diferencias entre las curvas de amortiguamiento construidas según los dos procedimientos descritos en el texto, concluyendo que el método de variación de la geometría proporciona mayores valores de deceleración en las mismas condiciones de esfuerzo estático.
- v) Se ha estudiado la contribución del comportamiento del gas contenido en las celdillas a los valores de las curvas de amortiguamiento, correlacionando nuestras experiencias con seis modelos diferentes. A partir de los resultados de esta correlación se ha evidenciado el papel crucial del gas ocluido, en la respuesta mecánica en impacto plano de las espumas analizadas.
- vi) Se ha observado que la capacidad de absorción de energía mecánica en impacto plano, medida mediante el pico de deceleración disminuye para todas las espumas analizadas en una serie sucesiva de impactos y al someter a éstas a prolongados esfuerzos compresivos.



El conjunto de resultados obtenidos han de ser importantes en la utilización industrial de las espumas poliméricas. Continuar en esta línea pudiera ser objeto de otra tesis. A título de ejemplo, nos hemos centrado en describir cómo podrían ser utilizados nuestros resultados en una de las posibles aplicaciones de las espumas poliméricas.

9.1 Embalaje.

Una de las aplicaciones reales de las espumas es su uso como embalajes en sistemas de amortiguamiento de impacto y vibraciones. Esta aplicación está fundamentada en la posibilidad de termoconformado y/o mecanizado en formas complejas (figura 9.1.3) unida a un bajo peso específico y un amplio rango de rigidez en función de su densidad [Mills, (1994)]. Si bien los principios generales que inspiran la protección de objetos en tránsito no han cambiado de forma notable [Brown, (1959)], los procedimientos y los materiales utilizados lo han hecho de forma radical (figura 9.1.1), en parte gracias al beneficio de las peculiares características de materiales como las espumas poliméricas.

Es sobradamente conocido que la principal causa de daños en productos frágiles, embalados para su transporte, es el impacto. Este se puede producir por una manipulación incorrecta, o bien por un embalado defectuoso [Arcos, (2002)], [Mills, (1994)].

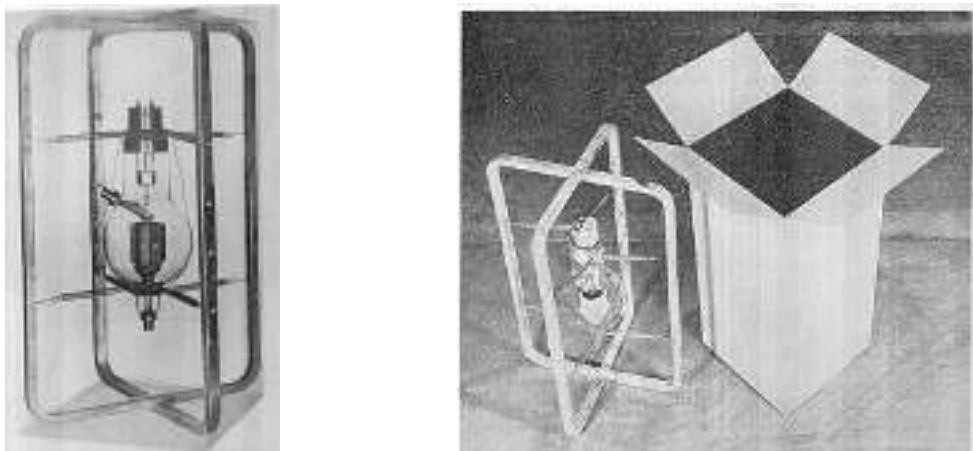


Figura 9.1.1: Sistema de amortiguamiento para el transporte de válvulas para la industria electrónica utilizado en los años cincuenta [Brown, (1959)].



Describiremos brevemente el proceso de diseño óptimo de un embalaje para posteriormente tener en cuenta diferentes aspectos, interesantes y poco analizados, a la hora de transportar y almacenar objetos embalados, como son los efectos de la fluencia del material que forma el sistema de amortiguamiento, y el de las vibraciones. Un embalaje típico se muestra en la figura 9.1.2. Las espumas son la parte del sistema que va a absorber la energía en caso de impacto.

Figura 9.1.2: Representación esquemática de un embalaje [Mills, (1994)].

El paso previo para el diseño de un embalaje es la determinación o estimación del “*factor de fragilidad*” del objeto a embalar. Se denomina con este nombre a la mínima deceleración requerida para causar daños a un objeto. Se expresa habitualmente en unidades de g.

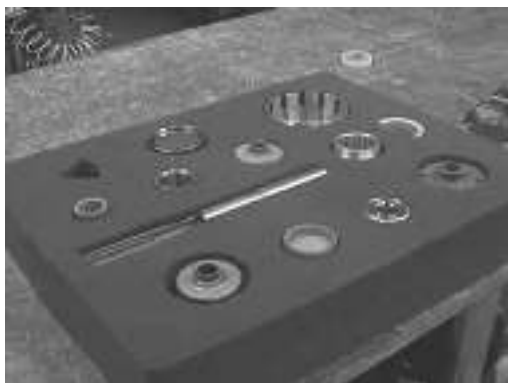


Figura 9.1.3: Dos ejemplos de la utilización de espumas poliméricas en la protección de objetos en tránsito.

La forma ideal de determinar este factor para cualquier objeto es su medida experimental, sometiendo al objeto bajo estudio a una serie de deceleraciones conocidas, que se incrementan gradualmente, para encontrar el menor valor de deceleración que es causa de daños en el mismo.

Habitualmente son suministrados por el fabricante o se estiman de forma aproximada teniendo en cuenta la aplicación de un coeficiente de seguridad (tabla 9.1.1).

0-40 g	<i>Discos duros, instrumentos giroscópicos, equipos electrónicos sensibles...</i>
40-60 g	<i>Monitores, impresoras y máquinas de escribir eléctricas.</i>
80-100 g	<i>Muebles, electrodomésticos.</i>
100-120 g	<i>Radiadores, máquinas de coser, máquinas-herramienta y equipamiento industrial en general.</i>

Tabla 9.1.1: Factores de fragilidad aproximados en unidades de g para diferentes objetos.

Una vez establecido el factor de fragilidad, el paso siguiente es la determinación aproximada del peso del embalaje (contenedor y objeto a proteger) que nos conducirá a la “*estimación de las condiciones de impacto*”. El peso del objeto embalado nos dictará las condiciones de su transporte y manejo, y la altura de caída más probable (tabla 9.1.2).



peso (Kg)	forma de manejo	altura de caída (m)
0-9	Lanzamiento (1 hombre)	0.105
10-22	Transporte (1 hombre)	0.90
23-110	Transporte (2 hombres)	0.75
111-225	Equipamiento o maquinaria ligera.	0.60
226-450	Maquinaria intermedia	0.45
Más de 450	Maquinaria pesada	0.30

Tabla 9.1.2: Alturas de caída estimadas según el tipo de manipulación.

Partiendo de las curvas de amortiguamiento de diferentes materiales (figura 9.1.4), para distintos espesores y alturas de caída, y tras decidir si se utilizan las curvas correspondientes al primer o tercer impacto, se localiza el punto, que corresponde al factor de fragilidad del objeto, en el eje Y de la curva de amortiguamiento. A partir de este punto se traza una línea horizontal (línea roja en la figura 9.1.4) seleccionando la curva que corresponde al menor espesor de la espuma (en la figura todas corresponden a un espesor fijo) para una espuma dada. En nuestro ejemplo escogemos la curva correspondiente a la espuma Pe20. Seguidamente se extrae el valor del mínimo para esa curva (en nuestro caso 40g para unos 6 kPa), se añade un 10% a ese valor y se traza una paralela al eje X que pase por ese valor (44g en el ejemplo, línea de puntos azul en la figura 9.1.4).

Suponiendo que los dos puntos de corte de la paralela trazada estén bajo la línea que marca el factor de fragilidad, se trazan sendas verticales que pasen por ellos y corten al eje X, leyendo los valores de esfuerzo estático en los puntos de corte. En el ejemplo de la figura 9.1.2 serán los puntos C y D; los valores aproximados de σ_s son 4 kPa y 11kPa, respectivamente.

Si los puntos de intersección están sobre el factor de fragilidad se trazan las perpendiculares hasta los puntos A y B.

Estos son los valores del rango de esfuerzos estáticos entre los cuales nuestro embalaje protegerá los objetos embalados efectivamente [Zotefoams C. P. G.].

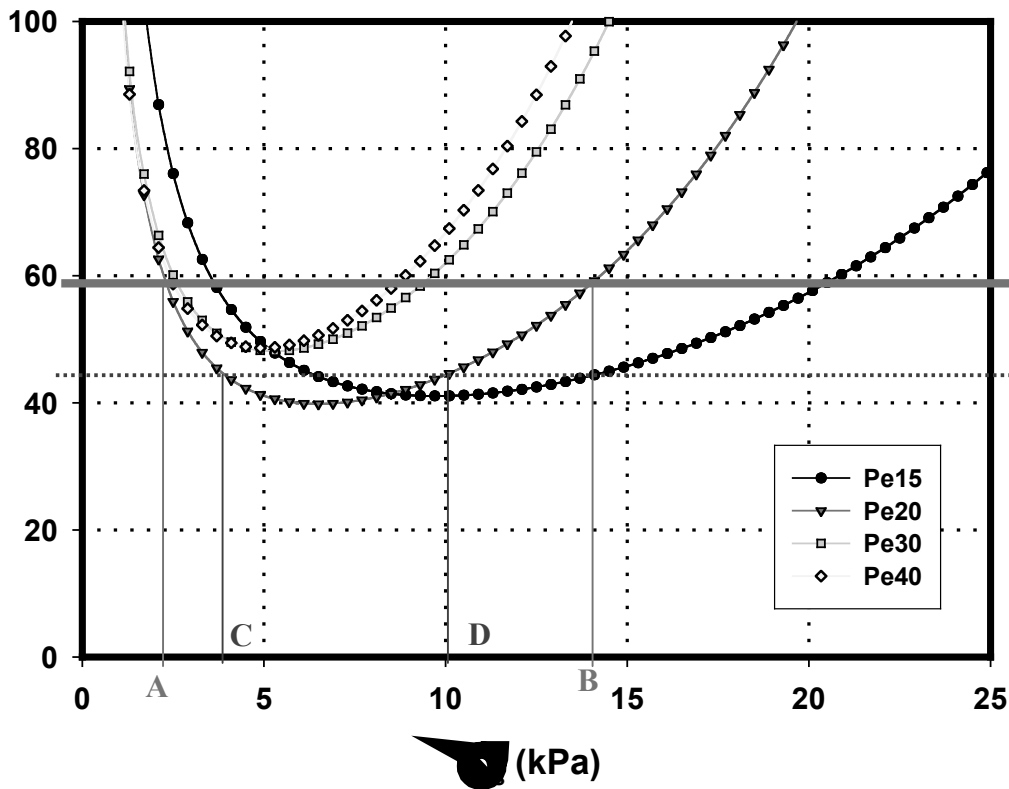


Figura 9.1.4: Curvas de amortiguamiento correspondientes a espumas con base PE para una altura de caída de 45 cm y un espesor de 30mm..

Una vez estimado el intervalo de esfuerzos estáticos en los que el embalaje será efectivo, se escoge un esfuerzo dentro de ese intervalo. La disposición óptima corresponderá al mínimo de la curva citada, pero para un embalaje más económico se obtiene diseñándolo para el máximo esfuerzo estático (punto D).

A partir del valor de esfuerzo se calcula el área de contacto entre el objeto y la espuma, recordando que:

$$\sigma_s = \frac{mg}{S}$$

donde σ_s es el esfuerzo estático, mg es el peso del objeto a proteger y S es la superficie efectiva de contacto.

Este proceso se repite para cada cara del objeto a embalar.

Por otra parte en algunos diseños de embalajes, puede ser conveniente subdividir el área de contacto efectivo en pequeñas almohadillas o tiras, en puntos estratégicos, o alrededor del objeto, de manera que las subdivisiones



sean más largas en relación con su anchura y espesor. Es importante considerar que puede aparecer el pandeo de las mismas, que se evita, haciendo que el espesor no sea mayor que dos veces su anchura o longitud.

Además, en el proceso de transporte, los objetos embalados están sometidos a una gran variedad de fuentes de vibraciones mecánicas de diferentes frecuencias (tabla 9.1.3). La protección contra los efectos de estas vibraciones es muy importante para algunos objetos delicados.

<i>tipo de transporte</i>	<i>rango de frecuencias (Hz)</i>
<i>Carretera</i>	<i>3-350</i>
<i>Tren</i>	<i>2-1000</i>
<i>Barco</i>	<i>2-33</i>
<i>Avión</i>	<i>20-1000</i>

Tabla 9.1.3: Frecuencias estimadas de excitación según el tipo de transporte utilizado.

También señalaremos, que para completar el proceso del diseño racional del embalaje, hay que tener en cuenta el efecto de la temperatura de servicio, de manera que el material que utilicemos para la realización de éste, retenga sus propiedades de amortiguamiento dentro del rango de temperaturas en el que vaya a ser utilizado.

9.2 Aplicabilidad de los Resultados Obtenidos.

El esquema referido es una primera aproximación que ha de mejorarse teniendo en cuenta otros factores.

9.2.1 Efecto de la Fluencia.

Inevitablemente, durante la vida útil del embalaje, los prolongados esfuerzos compresivos a los que se ven sometidas las espumas poliméricas que entran a formar parte del sistema de amortiguamiento, darán lugar a una pérdida de espesor de las mismas, unida a un desplazamiento de la zona de comportamiento óptimo correspondiente a las curvas de amortiguamiento y a un empeoramiento de su capacidad de absorción de energía mecánica medida



a través del pico de deceleración (ver capítulo 8º) y este efecto ha de depender fuertemente de la temperatura de trabajo.

En cuanto a la pérdida de espesor, observando la figura 9.2.1.1 se aprecia que las deceleraciones involucradas pueden incrementarse de forma muy notable, en las mismas condiciones de esfuerzo estático. Este efecto va unido además al cambio de densidad de la espuma.

Una vez obtenido a partir del esquema descrito en el apartado anterior el valor de esfuerzo estático al que van a estar sometidas las espumas, si éste valor es menor que el correspondiente al colapso de las mismas $\sigma_s < \sigma_c$, (medido en los ensayos de fluencia), se puede despreciar los efectos de la fluencia compresiva, pero no los de la pérdida de espesor asociada a la carga. Es necesario acudir, bien a los datos de módulo en compresión o a los de módulo en fluencia para obtener la deformación esperada ε . En los cálculos podemos incluir también un coeficiente de seguridad ξ . De esta manera, el espesor y la densidad finales esperados de la espuma serán

$$e_f = e_0 (1 - \xi \varepsilon)$$

$$\rho_f = \frac{\rho_0}{1 - \xi \varepsilon}$$

Donde e_0 y ρ_0 son el espesor y la densidad inicial y ε es la deformación que alcanza la espuma.

A partir de aquí se tendrá que recalcular el embalaje para las curvas de amortiguamiento con el espesor e_f y la densidad ρ_f . Si las dos zonas de esfuerzo estático obtenidas en el primer y segundo diseño tienen una intersección no vacía, se escoge un punto de σ_s en su interior. Si su intersección es vacía se comienza de nuevo el primer diseño con un nuevo punto de σ_s inicial.

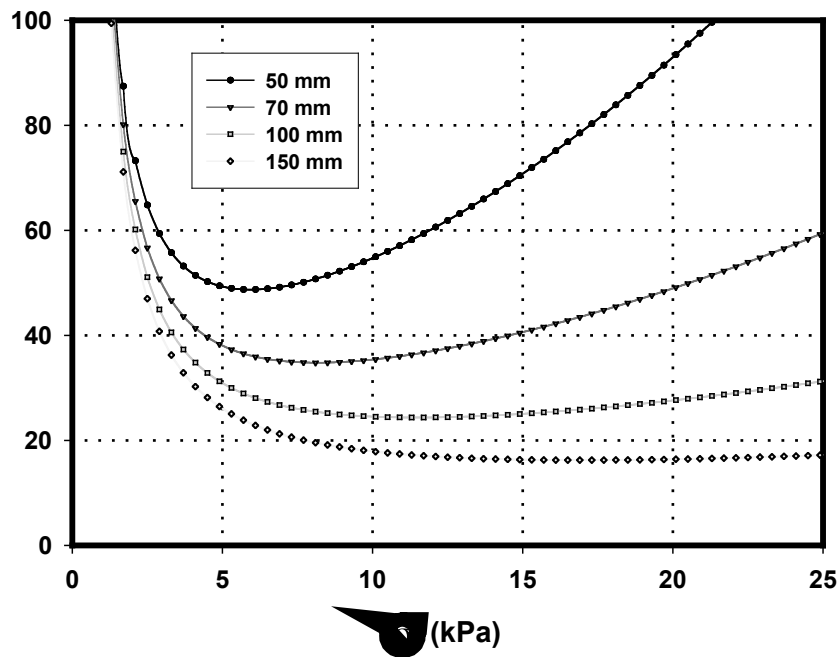


Figura 9.2.1.1: Curvas de amortiguamiento correspondientes a espumas con base PE para una altura de 45 cm y diferentes espesores, calculadas a partir del modelo adiabático.

Si $\sigma_s > \sigma_c$, ya no podemos despreciar el efecto de la fluencia compresiva que se sumará a los de la pérdida de espesor asociada a la carga inicial.

Para obtener la deformación esperada ε , se puede proceder de varias formas. Si se conocen las isócronas de la espuma que corresponden al tiempo estimado de vida del embalaje (figura 9.2.1.2), se traza una línea que pase por el esfuerzo estático de fluencia escogido en el primer estadio del diseño, hasta que corte a la isócrona correspondiente y el valor de deformación volumétrica correspondiente a éste nos dará la deformación esperada. De nuevo, en los cálculos se incluye un coeficiente de seguridad ξ . De esta manera, el espesor y la densidad finales esperados de la espuma serán:

$$e_f = e_0(1 - \xi\varepsilon) \qquad \rho_f = \frac{\rho_0}{1 - \xi\varepsilon}$$

Si no se conocen las isócronas para los tiempos correspondientes, sino que se parte de los coeficientes de difusión para probetas prismáticas de espuma, el valor de la deformación se puede obtener a partir de:

$$\varepsilon = \frac{(\sigma - \sigma_c)(1 - \rho_f/\rho_s)}{(\sigma - \sigma_c) + P}$$



Siendo $\bar{P}(t) = \frac{8P_0}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D_{eff}\pi^2}{L_0^2}t\right)$

A partir de aquí se tendrá que revisar el proceso de diseño del embalaje para las curvas de amortiguamiento con el espesor e_f y la densidad ρ_f .

En ambos supuestos, la posibilidad de construir las curvas de amortiguamiento de forma predictiva para varios espesores y densidades, expuesta en el capítulo 8° de la presente memoria, a través de diferentes modelos hacen sencillo este cálculo, y debe destacarse que de otra forma sería prácticamente inabordable desde el punto de vista experimental.

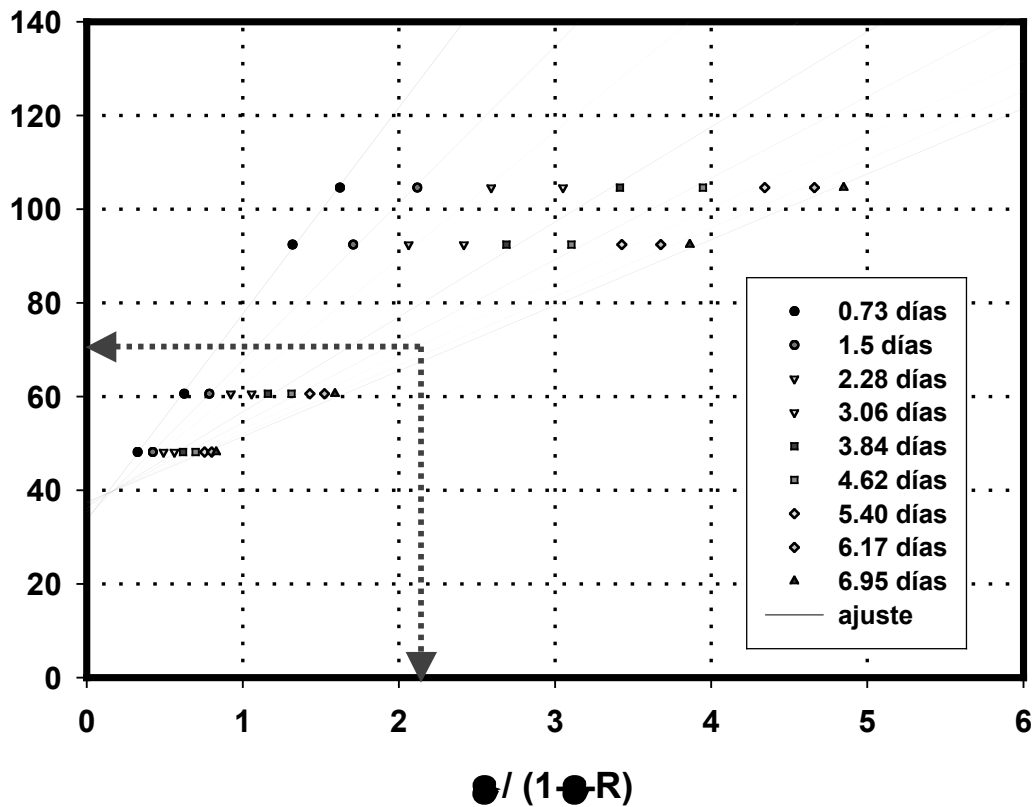


Figura 9.2.1.2: Isócronas esfuerzo vs. deformación para una espuma Pe20 para diferentes tiempos de fluencia. Se ha supuesto un esfuerzo estático de 70 kPa y un tiempo de fluencia de 2.28 días que dan lugar a una deformación volumétrica de 2.2.

9.2.2 Efecto de las Vibraciones.

En cuanto al efecto de las vibraciones mecánicas, bien sean aleatorias o forzadas, diremos que la utilización del módulo complejo, presentado tanto en el capítulo 7° como en el 8°, es un recurso de enorme importancia en su análisis.

El inmenso trabajo experimental necesario para la caracterización de estos materiales para diferentes frecuencias y en diferentes condiciones de carga se puede reducir a través de consideraciones y modelos simplificados.

Si suponemos que tenemos un sistema con un solo grado de libertad y que la espuma que entre a formar parte del sistema amortiguador sea modelizable como un muelle de constante k en paralelo con un amortiguador de constante c (figura 9.2.3), tenemos que las ecuaciones de este sistema de segundo orden se pueden escribir como

$$m\ddot{x}_r + c\dot{x}_r + kx_r = -m\ddot{x}_i(t)$$

Donde m representa la masa del objeto embalado, k la constante del muelle y c el coeficiente de fricción viscosa para el amortiguador.

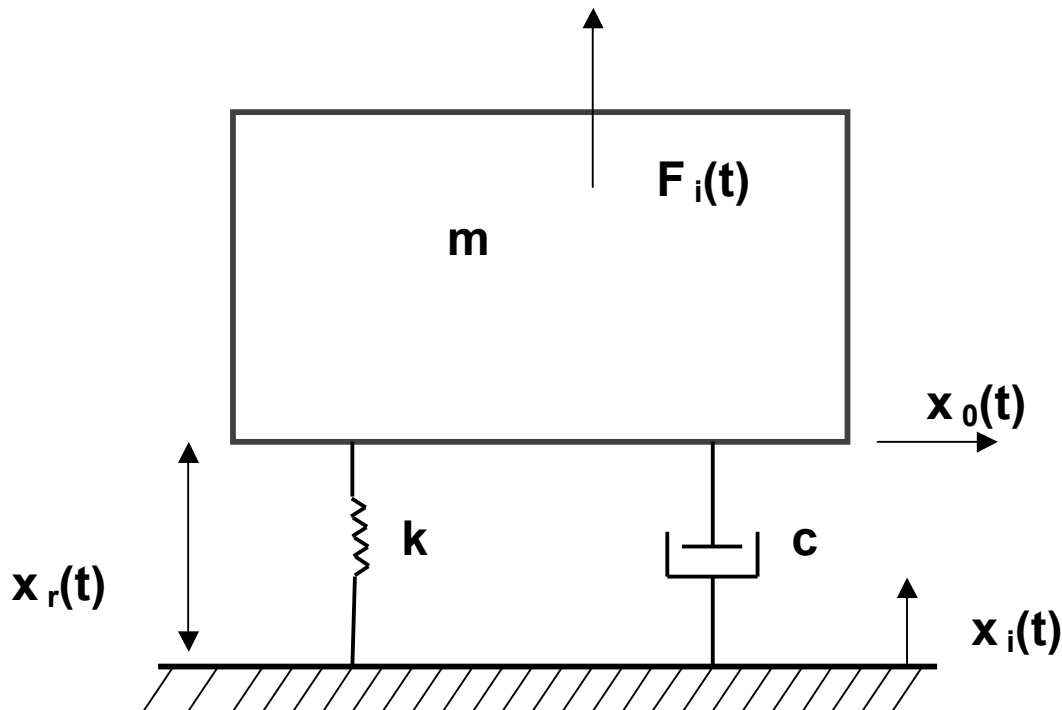


Figura 9.2.2.1: Representación del sistema amortiguador que forma el embalaje.



Mediante un adecuado cambio de variable, la anterior ecuación se puede describir como:

$$m\ddot{\chi}_r + 2\beta\omega_n\dot{\chi}_r + \omega_n^2\chi_x = \omega_n^2 f_i(t)$$

En esta ecuación aparece una serie de constantes de enorme interés, desde el punto de vista del análisis de vibraciones como son [Mustin, (1968)]:

$$\omega_n = \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ frecuencia natural sin amortiguar.}$$

c coeficiente de fricción viscosa.

$$\beta = \frac{c}{c_c} = \frac{c}{2\sqrt{km}}$$

$c_c = 2\sqrt{km}$, amortiguamiento crítico, valor crítico del coeficiente de amortiguamiento que hace que el sistema no oscile periódicamente.

La frecuencia natural amortiguada para este sistema admite la siguiente expresión: $\omega_d = \omega_n\sqrt{1-\beta^2}$.

Estos parámetros admiten expresiones en términos de las partes real y compleja del módulo complejo [Mustin, (1968)].

A partir del procedimiento propuesto en el capítulo 7° para la obtención de la constante elástica equivalente (k), a partir de la energía elástica almacenada durante la compresión, para una cierta deformación, se obtienen valores para la frecuencia natural de vibración del sistema amortiguador en condiciones de carga. Esta frecuencia es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa del objeto embalado. Su obtención para diferentes valores de la deformación y su evolución con el ciclo de carga se propone como una extensión inmediata del estudio realizado en el citado capítulo.

A partir de la constante elástica $k(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$, se pueden obtener los valores del coeficiente de amortiguamiento crítico:

$$c_c = 2\sqrt{km}$$

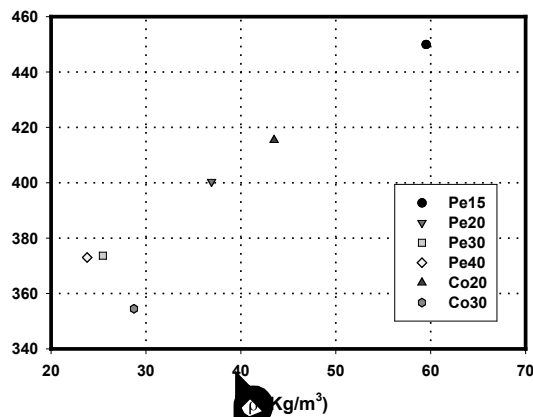


Figura 9.2.2.2: Frecuencias naturales de vibración para varias espumas, obtenidas a partir de los datos de energía elástica almacenada en compresión, para una deformación del 75% y suponiendo una masa de 1Kg.

Una vez conocido el coeficiente de amortiguamiento crítico, c_c , asimismo, se puede obtener el coeficiente de fricción viscosa c , que se puede relacionar con la $\tan \delta$, también definida en el procedimiento anterior:

$$\tan \delta = 2\beta \left(\frac{\omega}{\omega_n} \right)$$

donde $\beta = \frac{c}{c_c} = \frac{c}{2\sqrt{km}}$

Partiendo de los parámetros anteriores se construyen otras dos funciones de gran interés en ingeniería, como son la transmisividad y la función de transferencia complejas:

$$T(\omega) = \frac{F}{f(t)} = \frac{\text{fuerza(transmitida)}}{\text{excitacion}} = \frac{\ddot{x}_{\text{respuesta}}}{\ddot{x}_{\text{excitacion}}} = \frac{1 + 2i\beta \frac{\omega}{\omega_n}}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^2 + 2i\beta \frac{\omega}{\omega_n}}$$

$$H(\omega) = \frac{x_o(t)}{x_i(t)} = \frac{\text{respuesta}}{\text{excitacion}} = \frac{1}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^2 + 2i\beta \frac{\omega}{\omega_n}}$$

Para estas dos funciones se cumple que $T(\omega) = H(\omega)$ solamente si el sistema no es amortiguado, así, en este caso, la transmisividad alcanza un máximo



cuando $\left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)=1$ (figura 9.2.2.3). Cuando hay amortiguamiento, el máximo se alcanza para un valor menor que la unidad.

De nuevo estas dos funciones admiten expresiones complejas en función de parámetros relacionados con el módulo complejo:

$$T(\omega) = \frac{1 + i \tan \delta}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right) \frac{E'_n}{E'} + i \tan \delta}$$

$$H(\omega) = \frac{1}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right) \frac{E'_n}{E'} + i \tan \delta}$$

donde E' representa la parte real del módulo complejo (módulo de almacenamiento), y E'_n representa ese mismo parámetro para la frecuencia natural de vibración (ω_n).

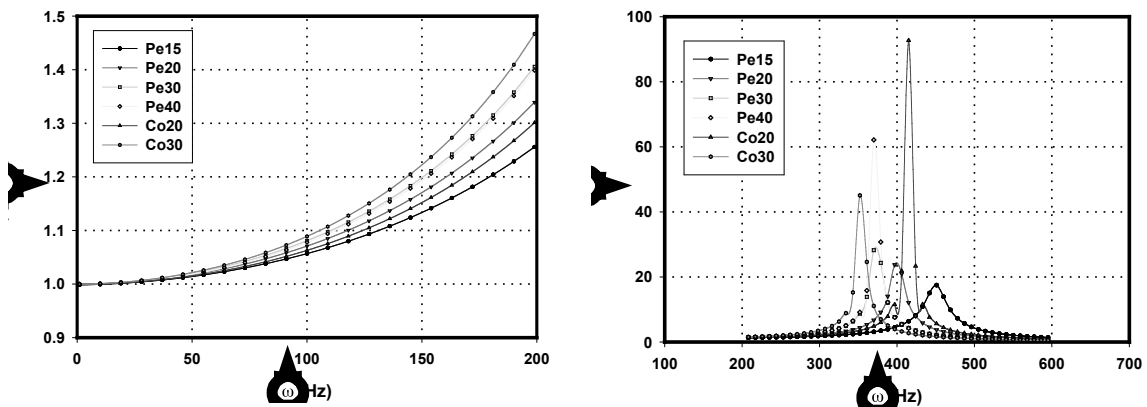


Figura 9.2.2.3: Transmisividad en función de la frecuencia para varias espumas, calculada a partir de los datos de compresión, para una deformación del 75% y una masa unitaria. Se pueden observar las frecuencias de resonancia aumentan con la densidad de la espuma para los materiales con base PE representados.

Por último apuntar que si queremos modelizar la respuesta frente a vibraciones mecánicas de un sistema mediante un mayor número de elementos amortiguadores y elásticos, en serie y/o en paralelo, la impedancia mecánica compleja, admite, de nuevo, una representación en términos de los parámetros anteriores y por tanto del módulo complejo, de manera que para los tres elementos constituyentes admite las expresiones resumidas en la tabla 9.2.2.1:



Z^* (masa)	Z^* (amortiguador)	Z^* (muelle)
$Z^* = i\omega m$	$Z^* = c$	$Z^* = -i \frac{k}{\omega}$

Tabla 9.2.2.1: Impedancia mecánica compleja para los elementos básicos de modelización de los sistemas sometidos a vibraciones mecánicas.

Por último señalar que otro de los efectos que ha de ser tenido en cuenta en el diseño final es el de la temperatura. Este tema queda abierto para posteriores investigaciones.



10.1 Conclusiones.

- Se ha puesto a punto una metodología de trabajo para la caracterización de espumas poliméricas bajo cargas de impacto y fluencia. La utilidad práctica de los datos que se obtienen se ha puesto de manifiesto.
- Las espumas estudiadas se caracterizan por una peculiar evolución de su densidad, tamaño y la orientación celular, en función de la posición de la probeta en el bloque original, así como por un contenido de residuos que aumenta a medida que disminuye la densidad nominal de las mismas. Estos dos hechos son característicos del tipo de proceso de espumado utilizado en su producción.
- La modelización del comportamiento en fluencia compresiva de las espumas analizadas, a través del modelo de compresión isoterma, proporciona unos valores para las pendientes esfuerzo vs. deformación volumétrica que disminuyen con el tiempo de fluencia, lo que es indicativo de una pérdida de presión efectiva del gas contenido en el interior de las celdillas.
- El método propuesto en esta investigación para la determinación de los coeficientes efectivos de difusión (D_{eff}) a partir de la variación de presión en el interior de las celdillas, en condiciones de fluencia compresiva, proporciona tendencias y valores razonables, habida cuenta de la inexistencia de valores para este parámetro en las citadas condiciones, en la literatura conocida.
- La relación entre el esfuerzo de fluencia aplicado y la velocidad de deformación obtenida en la zona de fluencia secundaria, no sigue la característica ley potencial, sino una más compleja, que parece reflejar el acoplamiento entre la respuesta del polímero base y la difusión del gas, contenido en las celdillas, hacia el exterior de la espuma.



- Se ha puesto de manifiesto el importante peso de la redifusión del gas hacia el interior de las espumas, en la recuperación de las mismas después de ser sometidas a prolongados esfuerzos compresivos, al menos para aquellas de menor densidad.
- Después de un programa exhaustivo de caracterización en compresión a baja velocidad de las espumas estudiadas, se ha evidenciado que el modelo de Gibson y Ashby para el módulo elástico, aceptado en la literatura, predice valores de módulo de Young para la matriz polimérica anormalmente bajos. Este hecho apunta, tanto hacia un posible efecto de la morfología del polímero base en la respuesta mecánica de estas espumas, como hacia la inexactitud del modelo. Tampoco los valores del esfuerzo de colapso, obtenidos experimentalmente, siguen los previstos teóricamente por el modelo de Gibson.
- Se ha propuesto un método para la obtención del módulo complejo (E^*), a partir de las densidades de energía absorbida, disipada y almacenada de forma elástica durante ensayos de compresión. A partir de este parámetro se pueden obtener otros de gran interés en las aplicaciones como son la tangente de pérdidas ($\tan \delta$), la constante elástica equivalente (k), la frecuencia de resonancia sin amortiguamiento (ω_n) o con amortiguamiento (ω_d), el coeficiente de fricción viscosa (c), el coeficiente de amortiguamiento crítico (c_c), la transmisividad (T), la función de transferencia (H), la impedancia mecánica (Z), etc.
- Se ha mostrado que en impacto plano, la “deformación real máxima” (ϵ_R), aumenta linealmente para cada espuma, con el esfuerzo estático (σ_s), con la densidad de energía incidente (ρ_E) y con la altura de caída.



- Se han construido las curvas de amortiguamiento en impacto plano en diferentes condiciones experimentales, observándose un efecto, no despreciable, del procedimiento de variación del esfuerzo estático, sobre los picos de deceleración obtenidos. Este hecho plantea algunas dudas sobre la aplicabilidad en casos reales de los métodos estándar para la determinación de este parámetro.
- Existe la posibilidad de predecir las curvas de amortiguamiento, para las espumas analizadas, a partir del estudio del comportamiento durante el impacto del gas contenido en el interior de las celdas.
- Se ha propuesto un método teórico para el estudio de la contribución de los mecanismos de deformación “dependientes del tiempo”, viscoelásticos y viscoplásticos, subordinados al polímero base, sobre la respuesta en impacto plano de las espumas estudiadas.
- Se ha puesto de manifiesto que la capacidad de absorción de energía mecánica de las espumas analizadas, medida a través de los valores del pico de deceleración en impacto plano, empeora en una serie sucesiva de los mismos y después de periodos de fluencia compresiva.
- Por último, señalar que se ha mostrado que tanto el banco de fluencia como la torre de impacto diseñados en nuestro Grupo de Espumas Poliméricas, son herramientas versátiles para la caracterización de espumas poliméricas de baja densidad, aunque después del trabajo experimental realizado, no se puede ocultar que los diseños son mejorables.

10.2 Temas Propuestos Para la Ampliación del Estudio.

- ✓ En el modelo de compresión isoterma utilizado en la interpretación de los resultados de los ensayos de fluencia, aparece el coeficiente de Poisson (ν) asociado al término de presión efectiva $P_0(1-2\nu)$.
Proponemos como una ampliación inmediata del estudio, la



obtención de valores experimentales para ν en ensayos de fluencia compresiva y volver a calcular de los coeficientes efectivos de difusión (D_{eff}).

- ✓ En compresión a baja velocidad, aparte de la obtención de nuevo de valores experimentales para el coeficiente de Poisson, una ampliación del estudio debería abordar el efecto de la velocidad de sollicitación sobre los diferentes parámetros característicos. Además, partiendo del procedimiento propuesto para la obtención del módulo complejo, se puede obtener éste en series de ensayos en los que se incrementa gradualmente la deformación máxima y la velocidad de deformación, analizando la evolución de los diferentes parámetros fundamentales del ensayo.
- ✓ Para la respuesta en impacto plano, sería necesario, de nuevo la obtención de valores experimentales para el coeficiente de Poisson, en diferentes condiciones de impacto. También sería muy interesante abordar el complejo efecto de la conductividad térmica, en la respuesta en impacto compresivo de las espumas estudiadas.
- ✓ Sería también interesante el estudio del efecto de la temperatura en la respuesta en impacto y fluencia de los materiales analizados.
- ✓ Otro tema de interés sería la puesta a punto de una metodología que permita la medida de coeficientes efectivos de difusión.



A.1 Modelo Adiabático:

Para cualquier proceso politrópico que involucre a un gas ideal, la relación entre la presión y el volumen se puede escribir como:

$$PV^n = cte$$

Y la relación entre éste y la temperatura absoluta:

$$TV^{n-1} = cte$$

Para un proceso isóbaro: $P = cte \Rightarrow n = 0$

Si se considera un proceso isotermo: $T = cte \Rightarrow n = 1$

En el caso de un proceso isócoro: $V = cte \Rightarrow n = \infty$

Y para un proceso adiabático: $n = c_p/c_v$, para el aire $n \approx 1.4$

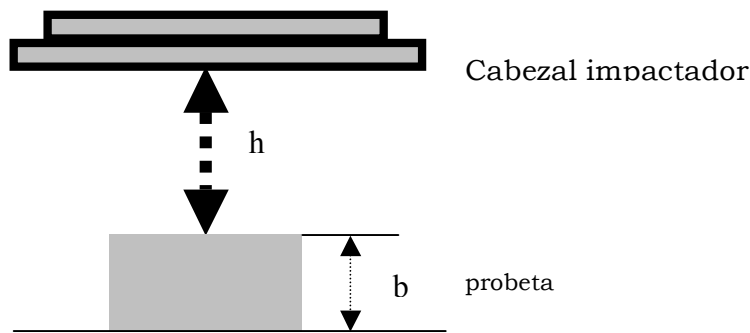


Figura A.1.1: Esquema de la configuración previa al impacto.

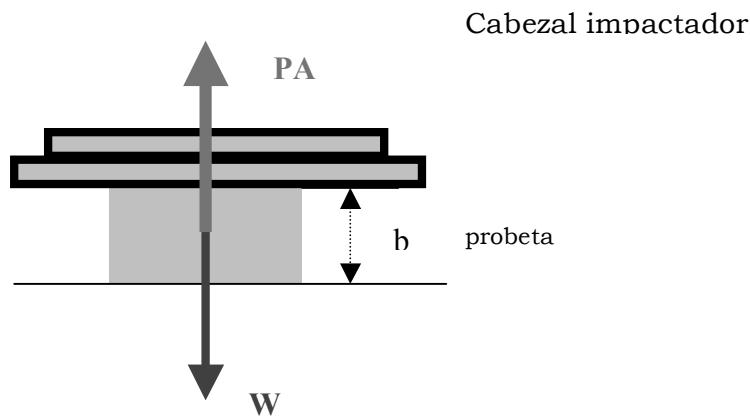


Figura A.1.2: Esquema simplificado de las fuerzas que actúan durante el impacto. P corresponde a la presión del gas en el interior de las celdillas y A la sección de la probeta.



Aplicando la 2ª ley de Newton ($\sum F = ma$) en el caso del impacto (figura A1.2) se obtiene:

$$PA - W = \left(\frac{W}{g}\right) a_{cc} \quad (\text{A.1.1})$$

donde P la presión del gas contenido en el interior de las celdillas, W el peso del impactador, A la sección de la probeta y a_{cc} la deceleración del conjunto impactador durante el choque:

$$a_{cc} = \frac{1}{A} \frac{d^2V}{dt^2} \quad (\text{A.1.2})$$

$$P_0 V_0^n = P V^n$$

Así, $P = P_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^n$, donde $V_0 = Ab$, siendo b el espesor de la probeta.

A partir de (A.1.1) y (A.1.2), despreciando W frente a PA:

$$\frac{1}{A} \frac{d^2V}{dt^2} = \frac{gPA}{W}$$

$$\frac{1}{A} \frac{d^2V}{dt^2} = \left[\frac{gP_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^n A}{W} \right] \Rightarrow \frac{d^2V}{dt^2} = \left(\frac{P_0 g A^2 V_0^n}{W} \right) V^{-n} \quad (\text{A.1.3})$$

Las condiciones iniciales son:

$$t = 0 \Rightarrow V = V_0$$

$$t = 0 \Rightarrow \frac{dV}{dt} = -A\sqrt{2gh}$$

A partir de (A.1.3) se puede establecer que:

$$\frac{d^2V}{dt^2} dV = \left(\frac{P_0 g A^2 V_0^n}{W} \right) V^{-n} dV \quad (\text{A.1.4})$$

Para el lado izquierdo de la igualdad (A.1.4) tenemos que:

$$\frac{d}{dV} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 \right] = \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 \right] \frac{dt}{dV} = \left(\frac{dV}{dt} \right) \frac{d^2V}{dt^2} \frac{dt}{dV} = \frac{d^2V}{dt^2}$$

de forma que:

$$\int_{V_0}^V \frac{d^2V}{dt^2} dV = \int_{V_0}^V \frac{d}{dV} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 \right] dV = \int_{V_0}^V d \left[\frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 \right] = \frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 - \frac{A^2}{2} (2gh) \quad (\text{A.1.5})$$



Y mediante la integración de (A.1.4):

$$\int_{V_0}^V \left(\frac{P_0 g A^2 V_0^n}{W} \right) V^{-n} dV = \frac{P_0 g A^2 V_0^n}{W} \frac{1}{1-n} (V^{1-n} - V_0^{1-n}) \quad (\text{A.1.6})$$

Igualando las ecuaciones (A.1.5) y (A.1.6):

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 - A^2 gh = \frac{P_0 g A^2 V_0^n}{W} \frac{1}{1-n} (V^{1-n} - V_0^{1-n})$$

Suponiendo que la máxima deceleración ocurra cuando:

$$\frac{dV}{dt} = 0$$

$$V = V_m$$

Se tendrá que:

$$-A^2 gh = \frac{P_0 g A^2 V_0^n}{W} \frac{1}{1-n} (V_m^{1-n} - V_0^{1-n})$$

De donde.

$$-A^2 gh = \frac{P_0 g A^2 V_0}{W(1-n)} \left[\left(\frac{V_0}{V_m} \right)^{n-1} - 1 \right] \quad (\text{A.1.7})$$

Simplificando términos semejantes en (A.1.7):

$$-h = \frac{P_0 V_0}{W(1-n)} \left[\left(\frac{V_0}{V_m} \right)^{n-1} - 1 \right]$$

Multiplicando y dividiendo el lado derecho de la igualdad anterior por A y sustituyendo que:

$$\sigma_s = \frac{W}{A} \quad b = \frac{V_0}{A} \quad (\text{A.1.8})$$

Se llega a:

$$1 = \frac{P_0 b}{\sigma_s (n-1) h} \left[\left(\frac{V_0}{V_m} \right)^{n-1} - 1 \right] \quad (\text{A.1.9})$$

Si denominamos R a: $R = \frac{\sigma_s (n-1) h}{P_0 b}$

Se obtiene que:

$$\left(\frac{V_0}{V_m} \right)^{n-1} = 1 + R \quad (\text{A.1.10})$$



Recordando que en las condiciones simplificadas de este modelo se cumplía que:

$$P_{\max} = P_0 \left(\frac{V_0}{V_{\min}} \right)^n$$

$$T_{\max} = T_0 \left(\frac{V_0}{V_{\min}} \right)^{n-1}$$

Sustituyendo los valores obtenidos en (A.1.10) se tiene que:

$$P_{\max} = P_0 (1 + R)^{\frac{n}{n-1}} \quad (\text{A.1.11})$$

$$T_{\max} = T_0 (1 + R) \quad (\text{A.1.12})$$

Llevando la ecuación (A.1.11) a la ecuación (A.1.1), que recordemos, era:

$$PA - W = \left(\frac{W}{g} \right) a_{cc}$$

Donde se desprecia en una primera aproximación W en el primer miembro.

Llamando $G = \frac{a_{cc}}{g}$

$$P_{\max} A = WG_{\max}$$

$$G_{\max} = \frac{P_{\max} A}{W} = \frac{P_{\max}}{\sigma_s} = \frac{P_0}{\sigma_s} (1 + R)^{\frac{n}{n-1}}$$

Entonces, se obtiene que:

$$G_{\max} = \frac{P_0}{\sigma_s} (1 + R)^{\frac{n}{n-1}} \quad \text{Donde: } R = \frac{\sigma_s (n-1)h}{P_0 b} \quad (\text{A.1.13})$$

A.2 Modelo Adiabático Modificado:

En (A.1.8) se supuso que: $\frac{V_0}{A} = b$

Esto se cumple si el volumen fuese el de la probeta, pero no es así. La relación entre el volumen de gas contenido en la probeta y su volumen es:



$$V_{gas} \approx (1 - \rho/\rho_s) V_{probeta}$$

$$\frac{V_0(1 - \rho/\rho_s)}{A(1 - \rho/\rho_s)} = \frac{V_{probeta}}{A}(1 - \rho/\rho_s) = b(1 - \rho/\rho_s)$$

Continuando con los cálculos en (A.1.9) queda:

$$1 = \frac{P_0 b(1 - \rho/\rho_s)}{\sigma_s(n-1)h} \left[\left(\frac{V_0}{V_m} \right)^{n-1} - 1 \right]$$

Redefiniendo R como:

$$R = \frac{\sigma_s(n-1)h}{P_0 b(1 - \rho/\rho_s)}$$

Se obtiene una expresión similar a la anterior:

$$\left(\frac{V_0}{V_m} \right)^{n-1} = 1 + R$$

Obteniéndose finalmente:

$$\begin{aligned} P_{\max} &= P_0 (1 + R)^{\frac{n}{n-1}} \\ T_{\max} &= T_0 (1 + R) \end{aligned}$$

A.3 Modelo Adiabático I (No se desprecia W en los cálculos).

En los ensayos de variación de esfuerzo que se realizaron sobre 8 tipos diferentes de espumas (6 de ellas con base polietileno y 2 con base copolímero etileno-acetato de vinilo), las muestras utilizadas tenían una sección cuadrada de 0.05m de lado.

Recordando que en la ecuación (A.1.1) se tenía que:

$$PA - W = \left(\frac{W}{g} \right) a_{cc} \tag{A.3.1}$$

Y suponiendo que la presión efectiva del gas en el interior de las celdas es la atmosférica, aproximadamente 101 kPa:

El producto $PA \approx 252.5N$

En los ensayos que se realizaron, los pesos del conjunto impactador variaron entre 12.65 N y 70.96 N, de manera que el segundo término representa un



4.95% del primero en el caso más favorable, y nada menos que un 28.10% en el caso más desfavorable. No está claro que se pueda despreciar este término. Si no se desprecia y se opera de forma similar al caso anterior, considerando de nuevo que la compresión del gas encerrado en las celdas es un proceso adiabático se tiene que:

$$a_{cc} = \frac{1}{A} \frac{d^2V}{dt^2} \quad (\text{A.3.2})$$

$$P_0 V_0^n = P V^n \quad (\text{A.3.3})$$

$$PA = W \left(\frac{a_{cc}}{g} + 1 \right) \Rightarrow \left(\frac{PA}{W} - 1 \right) g = a_{cc}$$

Utilizando la ecuación (A.3.2):

$$\frac{1}{A} \frac{d^2V}{dt^2} = \left(\frac{PA}{W} - 1 \right) g$$

Sustituyendo valores obtenidos de la ecuación (A.3.3):

$$\frac{1}{A} \frac{d^2V}{dt^2} = \left[\frac{P_0 A}{W} \left(\frac{V_0}{V} \right)^n - 1 \right] g$$

De manera que:

$$\frac{d^2V}{dt^2} = \left[\frac{P_0 A}{W} \left(\frac{V_0}{V} \right)^n - 1 \right] Ag$$

Las condiciones iniciales son:

$$t = 0 \Rightarrow V = V_0$$

$$t = 0 \Rightarrow \frac{dV}{dt} = -A\sqrt{2gh}$$

Recordando la ecuación (A.1.5):

$$\int_{V_0}^V \frac{d^2V}{dt^2} dV = \int_{V_0}^V \frac{d}{dV} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 \right] dV = \int_{V_0}^V d \left[\frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 \right] = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 \right]_{V_0}^V = \frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 - \frac{A^2}{2} (2gh)$$

De manera que (A.3.4):

$$\int_{V_0}^V \frac{d^2V}{dt^2} dV = \frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 - A^2 gh$$



$$\int_{V_0}^V \left[\frac{P_0 A}{W} \left(\frac{V_0}{V} \right)^n - 1 \right] Ag dV = \frac{P_0 A V_0^n}{(1-n)W} (V^{1-n} - V_0^{1-n}) Ag - (V - V_0) Ag =$$

$$= \frac{P_0 A V_0}{(1-n)W} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{1-n} - 1 \right] Ag - Ag [V - V_0]$$

Igualando las ecuaciones (A.3.4):

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 - A^2 gh = \frac{P_0 A V_0}{(1-n)W} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{n-1} - 1 \right] Ag - Ag [V - V_0]$$

Suponiendo que la máxima deceleración ocurra cuando el volumen sea mínimo:

$$\frac{dV}{dt} = 0 \Rightarrow V = V_m$$

$$-A^2 gh = \frac{P_0 A V_0}{(1-n)W} \left[\left(\frac{V_0}{V_m} \right)^{n-1} - 1 \right] Ag - Ag [V_m - V_0]$$

Operando:

$$-Ah = \frac{P_0 V_0}{(1-n)\sigma_s} \left[\left(\frac{V_0}{V_m} \right)^{n-1} - 1 \right] - [V_m - V_0]$$

Es muy importante darse cuenta aquí que los valores V_0 y V_m corresponden a los valores inicial y final del volumen del gas contenido en las celdas.

$$-Ah = \frac{P_0 V_0}{(1-n)\sigma_s} \left[\left(\frac{V_0}{V_m} \right)^{n-1} - 1 \right] - [V_{m,p} - V_{0,p}] (1 - \rho/\rho_s)$$

Donde $V_{m,p}; V_{0,p}$ corresponden con los valores final e inicial (respectivamente) de volumen de la probeta.

Ahora, utilizando las ecuaciones:

$$V_0 = AL_0$$

$$V_m = AL_0 (1 - \varepsilon_{\max})$$

$$-Ah = \frac{P_0 V_0}{(1-n)\sigma_s} \left[\left(\frac{V_0}{V_m} \right)^{n-1} - 1 \right] - AL_0 \varepsilon_{\max} (1 - \rho/\rho_s)$$

De manera que:

$$-Ah = \frac{P_0 V_0}{(1-n)\sigma_s} \left[\left(\frac{V_0}{V_m} \right)^{n-1} - 1 \right] - AL_0 \varepsilon_{\max} (1 - \rho/\rho_s)$$

Recordando aquí que:



$$\frac{V_{gas}}{V_{probeta}} \approx 1 - \rho/\rho_s$$

Resultando:

$$\frac{V_0}{A} = \frac{V_0 (1 - \rho/\rho_s)}{A (1 - \rho/\rho_s)} = \frac{V_{probeta}}{A} (1 - \rho/\rho_s) = b(1 - \rho/\rho_s)$$

donde b es el espesor inicial de la probeta:

Ecuación de la que despejando V_0 :

$$\frac{V_0}{A} = b(1 - \rho/\rho_s) \Rightarrow V_0 = Ab(1 - \rho/\rho_s) \quad (A.3.5)$$

Operando y sustituyendo en (A.3.5):

$$-Ah = \frac{P_0 Ab(1 - \rho/\rho_s)}{(1-n)\sigma_s} \left[\left(\frac{V_0}{V_m} \right)^{n-1} - 1 \right] - AL_0 \epsilon_{max} (1 - \rho/\rho_s)$$

de donde:

$$-h = \frac{P_0 b(1 - \rho/\rho_s)}{(1-n)\sigma_s} \left[\left(\frac{V_0}{V_m} \right)^{n-1} - 1 \right] - L_0 \epsilon_{max} (1 - \rho/\rho_s)$$

Así:

$$\left(\frac{V_0}{V_m} \right) = \left\{ 1 + \frac{(-h + L_0 \epsilon_{max} (1 - \rho/\rho_s))(1-n)\sigma_s}{P_0 b(1 - \rho/\rho_s)} \right\}^{\frac{1}{n-1}} \quad (A.3.6)$$

Si se denomina R a:
$$R = \frac{(-h + L_0 \epsilon_{max} (1 - \rho/\rho_s))(1-n)\sigma_s}{P_0 b(1 - \rho/\rho_s)}$$

Se puede escribir la ecuación (A.3.6):

$$\left(\frac{V_0}{V_m} \right) = \{1 + R\}^{\frac{1}{n-1}} \quad (A.3.7)$$

Recordando ahora que según la ecuación (A.3.3):

$$P_{max} = P_0 \left(\frac{V_0}{V_m} \right)^n$$

Se tiene que (A.3.8):

$$P_{max} = P_0 (1 + R)^{\frac{n}{n-1}}$$

Que es de nuevo una ecuación formalmente similar a (A.1.11):

Volviendo a la ecuación (A.1.1):



$$PA - W = \left(\frac{W}{g} \right) a_{cc}$$

además $G = \frac{a_{cc}}{g}$, de manera que $G_{\max} = \frac{(a_{cc})_{\max}}{g}$, que corresponde a P_{\max} :

$$G_{\max} = \frac{(a_{cc})_{\max}}{g} = \frac{P_{\max} A}{W} - 1 = \frac{P_{\max}}{\sigma_s} - 1$$

Sustituyendo el valor de P_{\max} obtenido en (A.3.8) queda (A.3.9):

$$G_{\max} = \frac{P_0}{\sigma_s} (1 + R)^{\frac{n}{n-1}} - 1$$

siendo:

$$R = \frac{(-h + L_0 \varepsilon_{\max} (1 - \rho/\rho_s))(1 - n) \sigma_s}{P_0 b (1 - \rho/\rho_s)}$$

A.4 Modelo Isotérmico

Se parte de las mismas ecuaciones que en el caso del modelo adiabático:

$$PA - W = \left(\frac{W}{g} \right) a_{cc} \quad (\text{A.4.1})$$

$$a_{cc} = \frac{1}{A} \frac{d^2 V}{dt^2}$$

Para un proceso isotérmico, la relación entre la presión y el volumen del gas es:

$$P_0 V_0 = PV$$

$$P = P_0 \left(\frac{V_0}{V} \right) \quad V_0 = Ab$$

Despreciando en el miembro de la izquierda de (A.4.1) el peso del conjunto impactador obtenemos:

$$\frac{1}{A} \frac{d^2 V}{dt^2} = \frac{gPA}{W}$$



$$\frac{1}{A} \frac{d^2V}{dt^2} = \left[\frac{gP_0 \left(\frac{V_0}{V} \right) A}{W} \right] \Rightarrow \frac{d^2V}{dt^2} = \left(\frac{P_0 g A^2 V_0}{W} \right) V^{-1} \quad (\text{A.4.2})$$

Las condiciones iniciales, de nuevo, son:

$$t = 0 \Rightarrow V = V_0$$

$$t = 0 \Rightarrow \frac{dV}{dt} = -A\sqrt{2gh}$$

A partir de la ecuación (A.4.2) se demuestra que:

$$\frac{d^2V}{dt^2} dV = \left(\frac{P_0 g A^2 V_0}{W} \right) V^{-1} dV \quad (\text{A.4.3})$$

Para el lado izquierdo de la igualdad (A.4.3) se tiene que:

$$\frac{d}{dV} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 \right] = \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 \right] \frac{dt}{dV} = \left(\frac{dV}{dt} \right) \frac{d^2V}{dt^2} \frac{dt}{dV} = \frac{d^2V}{dt^2}$$

Luego (A.4.4):

$$\int_{V_0}^V \frac{d^2V}{dt^2} dV = \int_{V_0}^V \frac{d}{dV} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 \right] dV = \int_{V_0}^V d \left[\frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 \right] = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 \right]_{V_0}^V = \frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 - \frac{A^2}{2} (2gh)$$

Integrando el lado derecho de la igualdad (A.2.3) tenemos que:

$$\int_{V_0}^V \left(\frac{P_0 g A^2 V_0}{W} \right) V^{-1} dV = \frac{P_0 g A^2 V_0}{W} \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (\text{A.4.5})$$

Igualando las ecuaciones (A.4.4) y (A.4.5):

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 - A^2 gh = \frac{P_0 g A^2 V_0}{W} \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (\text{A.4.6})$$

Cuando deceleración es máxima:

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dt} &= 0 \\ V &= V_m \end{aligned}$$

De manera que la ecuación (A.4.6) queda:

$$-h = \frac{P_0 V_0}{W} \ln \left(\frac{V_m}{V_0} \right) \Rightarrow h = \frac{P_0 V_0}{W} \ln \left(\frac{V_0}{V_m} \right) \Rightarrow h = \frac{P_0 b}{\sigma_s} \ln \left(\frac{V_0}{V_m} \right) \quad (\text{A.4.7})$$

Operando queda:

$$\exp \left(\frac{\sigma_s h}{P_0 b} \right) = \frac{V_0}{V_m} \quad (\text{A.4.8})$$

Por ser un proceso isotérmico se cumplía que:



$$P = P_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)$$

Sustituyendo esta ecuación en (A.4.8):

$$P_{\max} = P_0 \exp \left(\frac{\sigma_s h}{P_0 b} \right)$$

De manera que el valor para el pico de deceleración es:

$$G_{\max} = \frac{P_{\max} A}{W} = \frac{P_{\max}}{\sigma_s} = \frac{P_0}{\sigma_s} \exp \left(\frac{\sigma_s h}{P_0 b} \right)$$

Resumiendo, diremos que considerando el ciclo de compresión expansión como un proceso isotérmico se obtiene para el pico de deceleración:

$$G_{\max} = \frac{P_0}{\sigma_s} \exp \left(\frac{\sigma_s h}{P_0 b} \right)$$

A.5 Modelo Adiabático+Polímero:

Se parte de nuevo de la misma ecuación:

$$F - W = \left(\frac{W}{g} \right) a_{cc}$$

Dividiendo ambos miembros por A, sección de la muestra:

$$\frac{F}{A} - \frac{W}{A} = \left(\frac{W}{Ag} \right) a_{cc} \Rightarrow \frac{F}{A} - \sigma_s = \left(\frac{\sigma_s}{g} \right) a_{cc} \quad (\text{A.5.1})$$

En primera aproximación se puede escribir:

$$\frac{F}{A} = \sigma_{\text{dinamico}} = P + E\varepsilon \quad (\text{A.5.2})$$

donde P es la parte del esfuerzo soportada por la presión del gas contenido en el interior de las celdas, E es el módulo elástico de la espuma considerada (sólo teniendo en cuenta la parte correspondiente al polímero base) y ε la deformación unitaria. De manera que se separa la contribución del gas encerrado en las celdas de la correspondiente a la del polímero base.

Sustituyendo (A.5.2) en la segunda parte de (A.5.1) queda:

$$P + E\varepsilon - \sigma_s = \frac{\sigma_s a_{cc}}{g} \quad (\text{A.5.3})$$



Suponiendo que se siga verificando la ecuación:

$$a_{cc} = \frac{1}{A} \frac{d^2 V_{probeta}}{dt^2}$$

Con la salvedad de que ahora el volumen considerado no es el correspondiente al del gas encerrado en las celdas sino al de la probeta.

Sustituyendo esta última ecuación en (A.5.3) queda:

$$P + E\varepsilon - \sigma_s = \frac{\sigma_s}{Ag} \frac{d^2 V_{probeta}}{dt^2}$$

Multiplicando por $dV_{probeta}$, correspondiente a un cambio diferencial en el volumen de la probeta durante el choque, e integrando entre los dos valores de volumen correspondientes al volumen inicial de la probeta y su volumen mínimo durante un impacto, se tiene:

$$\int_{V_0}^{V_m} P dV_{probeta} + \int_{V_0}^{V_m} E\varepsilon dV_{probeta} - \int_{V_0}^{V_m} \sigma_s dV_{probeta} = \int_{V_0}^{V_m} \frac{\sigma_s}{Ag} \frac{d^2 V_{probeta}}{dt^2} dV_{probeta}$$

Conjunto de integrales que se resolverán independientemente:

Primer término:

$$\int_{V_0}^{V_m} P dV_{probeta} \text{ que corresponde al gas encerrado en las celdas;}$$

En este caso supondremos que:

$$V_{probeta} = V_{gas} + V_{pol}$$

Y en primera aproximación.

$$dV_{probeta} \approx dV_{gas}$$

De manera que tras una sencilla integración:

$$\int_{V_0}^{V_m} P dV_{probeta} = \frac{P_0 V_0^n}{1-n} [V^{1-n}]_{V_0}^{V_m} = \frac{P_0 V_0}{1-n} \left[\left(\frac{V_0}{V_m} \right)^{n-1} - 1 \right]$$

Resumiendo:

$$\int_{V_0}^{V_m} P dV_{probeta} = \frac{P_0 V_0}{1-n} \left[\left(\frac{V_0}{V_m} \right)^{n-1} - 1 \right] \quad (\text{A.5.4})$$

Donde los valores V_0, V_m se refieren al volumen inicial y final correspondiente al gas encerrado en las celdas.



Segundo término:

$\int_{V_0}^{V_m} E \varepsilon dV_{probeta}$ que corresponde a la contribución, en primera aproximación del polímero base.

Se utilizará para el módulo correspondiente a la espuma (sin tener en cuenta el gas encerrado en las celdas) la siguiente expresión:

$$E_{espuma} \approx E_s \left[C_1 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^2 + C_2 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) \right]$$

Donde:

E_s módulo elástico del polímero base sólido del que está hecho la espuma.

ρ : densidad de la espuma

ρ_s : densidad del polímero sólido del que está compuesta la espuma.

C_1, C_2 constantes que dependen de la fracción de polímero sólido en las aristas, en las caras, etc.

Antes de pasar a resolver la integral propuesta, veamos algunas expresiones que nos resultarán útiles:

El volumen instantáneo de la probeta durante el impacto es función de la deformación unitaria:

$$V_{probeta} = AL_0(1 - \varepsilon) \quad (A.5.5)$$

La densidad relativa instantánea durante un impacto es función de la deformación unitaria:

$$\frac{\rho}{\rho_s} = \frac{\rho_0}{(1 - \varepsilon)\rho_s} \quad (A.5.6)$$

Diferenciando en (A.5.5), tenemos que:

$$dV_{probeta} = d [AL_0(1 - \varepsilon)] = -AL_0 d\varepsilon \quad (A.5.7)$$

Se puede ahora pasar a la resolución de la integral:

$$\int_{V_0}^{V_m} E \varepsilon dV_{probeta} = \int_{V_0}^{V_m} E_s \left[C_1 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^2 + C_2 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) \right] \varepsilon dV_{probeta}$$

Para resolverla, se realiza un cambio de variable y una integración por partes, de manera que finalmente se obtiene (A.5.8):



$$\int_0^{\varepsilon_m} E_s \left\{ C_1 \left[\frac{\rho_0}{(1-\varepsilon)\rho_s} \right]^2 + C_2 \left[\frac{\rho_0}{(1-\varepsilon)\rho_s} \right] \right\} \varepsilon (-AL_0 d\varepsilon) = -E_s C_1 AL_0 \left(\frac{\rho_0}{\rho_s} \right)^2 \int_0^{\varepsilon_m} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)^2} d\varepsilon -$$

$$-E_s C_2 AL_0 \left(\frac{\rho_0}{\rho_s} \right) \int_0^{\varepsilon_m} \frac{1}{(1-\varepsilon)} d\varepsilon = -E_s C_1 AL_0 \left(\frac{\rho_0}{\rho_s} \right)^2 \left[\frac{\varepsilon_m}{1-\varepsilon_m} + \ln(1-\varepsilon_m) \right] -$$

$$-E_s C_2 AL_0 \left(\frac{\rho_0}{\rho_s} \right) \left[-\varepsilon_m + \ln(1-\varepsilon_m)^{2\varepsilon_m-1} \right]$$

Tercer término:

$$\int_{V_0}^{V_m} \sigma_s dV_{probeta}$$

$$\int_{V_0}^{V_m} \sigma_s dV_{probeta} = \sigma_s [V_{probeta}]_{V_0}^{V_m} = \sigma_s (V_m - V_0) \quad (A.5.9)$$

donde los valores V_m, V_0 se refieren a los valores del volumen de la probeta correspondientes al volumen mínimo y al volumen inicial, respectivamente.

Recordando que:

$$V_{probeta} = AL_0 (1 - \varepsilon)$$

La ecuación (A.5.9) se convierte en:

$$\int_{V_0}^{V_m} \sigma_s dV_{probeta} = \sigma_s (V_m - V_0) = \sigma_s [AL_0 (1 - \varepsilon_m) - AL_0] = \sigma_s AL_0 (-\varepsilon_m)$$

Con lo que, resumiendo:

$$\int_{V_0}^{V_m} \sigma_s dV_{probeta} = \sigma_s AL_0 (-\varepsilon_m) \quad (A.5.10)$$

Cuarto término:

$$\int_{V_0}^{V_m} \frac{\sigma_s}{Ag} \frac{d^2 V_{probeta}}{dt^2} dV_{probeta}$$

Teniendo en cuenta (A.1.5) y las ecuaciones:

$$\left[\frac{dV}{dt} \right]_{t=0} = -\sqrt{2gh}$$

$$\left[\frac{dV}{dt} \right]_{t=t} = \frac{dV}{dt}$$



$$\int_{V_0}^{V_m} \frac{\sigma_s}{Ag} \frac{d^2V_{probeta}}{dt^2} dV_{probeta} = \frac{\sigma_s}{Ag} \int_{V_0}^{V_m} \frac{d^2V_{probeta}}{dt^2} dV_{probeta} = \frac{\sigma_s}{Ag} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{dV_{probeta}}{dt} \right)^2 \right]_{V_0}^{V_m} = \frac{\sigma_s}{Ag} (-A^2 gh)$$

Donde se ha tenido en cuenta que:

$$\left[\frac{dV_{probeta}}{dt} \right]_{V=V_m} = 0$$

Volviendo a la ecuación (A.5.5):

$$dV_{probeta} = -AL_0 d\varepsilon \Rightarrow \frac{dV_{probeta}}{dt} = -AL_0 \frac{d\varepsilon}{dt}$$

La integral que se intenta resolver admitiría la siguiente solución:

$$\int_{V_0}^{V_m} \frac{\sigma_s}{Ag} \frac{d^2V_{probeta}}{dt^2} dV_{probeta} = \frac{\sigma_s}{Ag} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{dV_{probeta}}{dt} \right)^2 \right]_{V_0}^{V_m} = -\frac{\sigma_s}{2Ag} \left[-AL_0 \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right)_{t=0} \right]^2 = -\frac{\sigma_s}{2g} AL_0^2 \dot{\varepsilon}_0^2$$

$$\int_{V_0}^{V_m} \frac{\sigma_s}{Ag} \frac{d^2V_{probeta}}{dt^2} dV_{probeta} = -\sigma_s Ah \quad (A.5.11)$$

Volviendo a la ecuación de partida:

$$\int_{V_0}^{V_m} PdV_{probeta} + \int_{V_0}^{V_m} E\varepsilon dV_{probeta} - \int_{V_0}^{V_m} \sigma_s dV_{probeta} = \int_{V_0}^{V_m} \frac{\sigma_s}{Ag} \frac{d^2V_{probeta}}{dt^2} dV_{probeta}$$

Y sustituyendo los resultados (A.5.4), (A.5.8), (A.5.10) y (A.5.11), se tiene que:

$$\frac{P_0 V_0}{1-n} \left[\left(\frac{V_0}{V_m} \right)^{n-1} - 1 \right] - E_s C_1 AL_0 \left(\frac{\rho_0}{\rho_s} \right)^2 \left[\frac{\varepsilon_m}{1-\varepsilon_m} + \ln(1-\varepsilon_m) \right] -$$

$$-E_s C_2 AL_0 \left(\frac{\rho_0}{\rho_s} \right) \left[-\varepsilon_m + \ln(1-\varepsilon_m)^{2\varepsilon_m-1} \right] + \sigma_s AL_0 \varepsilon_m = -\sigma_s Ah \quad (A.5.12)$$

Recordando la ecuación (A.3.5), operando y reordenando:

$$\left(\frac{V_0}{V_m} \right)^{n-1} = 1 - \frac{\sigma_s h(1-n)}{P_0 b(1-\rho_0/\rho_s)} - \frac{\sigma_s L_0 \varepsilon_m (1-n)}{P_0 b(1-\rho_0/\rho_s)} + \frac{E_s C_2 (1-n) \left(\frac{\rho_0}{\rho_s} \right) \left[-\varepsilon_m + \ln(1-\varepsilon_m)^{2\varepsilon_m-1} \right]}{P_0} +$$

$$+ \frac{E_s C_1 (1-n) \left(\frac{\rho_0}{\rho_s} \right)^2 \left[\frac{\varepsilon_m}{1-\varepsilon_m} + \ln(1-\varepsilon_m) \right]}{P_0}$$

ecuación en la que si se denomina R a:



$$R = -\frac{\sigma_s h(1-n)}{P_0 b(1-\rho_0/\rho_s)} - \frac{\sigma_s L_0 \varepsilon_m (1-n)}{P_0 b(1-\rho_0/\rho_s)} + \frac{E_s C_2 (1-n) \left(\frac{\rho_0}{\rho_s}\right) \left[-\varepsilon_m + \ln(1-\varepsilon_m)^{2\varepsilon_m^{-1}}\right]}{P_0} + \frac{E_s C_1 (1-n) \left(\frac{\rho_0}{\rho_s}\right)^2 \left[\frac{\varepsilon_m}{1-\varepsilon_m} + \ln(1-\varepsilon_m)\right]}{P_0}$$

se recupera la ecuación:

$$\left(\frac{V_0}{V_m}\right) = (1+R)^{\frac{1}{n-1}}$$

Los valores de V_0, V_m que aparecen en la parte derecha de la igualdad, corresponden a los valores inicial y mínimo del gas contenido en las celdas durante un impacto.

Obteniéndose de nuevo ecuaciones similares a las obtenidas para los otros modelos (A.5.13):

$$\begin{aligned} P_{\max} &= P_0 (1+R)^{\frac{n}{n-1}} \\ T_{\max} &= T_0 (1+R) \end{aligned}$$

Como $G = \frac{a_{cc}}{g}$, de manera que $G_{\max} = \frac{(a_{cc})_{\max}}{g}$, que corresponde a P_{\max} :

$$G_{\max} = \frac{(a_{cc})_{\max}}{g} = \frac{P_{\max} A}{W} - 1 = \frac{P_{\max}}{\sigma_s} - 1$$

Sustituyendo el valor de P_{\max} obtenido en (A.5.14) resulta:

$$G_{\max} = \frac{P_0}{\sigma_s} (1+R)^{\frac{n}{n-1}} - 1$$



A.6 Evolución del mínimo de las curvas de amortiguamiento:

El valor de esfuerzo estático correspondiente al mínimo de las curvas de amortiguamiento (σ_{\min}) se obtiene haciendo $dG/d\sigma = 0$. A partir de este valor se puede obtener el valor de deceleración en el mínimo de las curvas (G_{\min}).

En la tabla A.6.1 se presenta un resumen de estos valores, su evolución con el espesor de probeta (b), la altura de caída (h), y el acuerdo cualitativo entre las predicciones de la teoría y los valores experimentales.

<i>parámetro</i>	<i>Modelo adiabático</i>	<i>Acuerdo</i>	<i>Modelo adiabático modificado</i>	<i>Acuerdo</i>
G_{\min}	$\frac{h}{b}(n)^{\frac{n}{n-1}}$	-	$\frac{h}{b(1-\rho/\rho_s)}(n)^{\frac{n}{n-1}}$	-
σ_{\min}	$\frac{P_0 b}{h}$	-	$\frac{P_0 b(1-\rho/\rho_s)}{h}$	-
$\frac{\partial G_{\min}}{\partial h}$	$\frac{1}{b}(n)^{\frac{n}{n-1}} > 0$	SÍ	$\frac{1}{b(1-\rho/\rho_s)}(n)^{\frac{n}{n-1}} > 0$	SÍ
$\frac{\partial G_{\min}}{\partial b}$	$-\frac{h}{b^2}(n)^{\frac{n}{n-1}} < 0$	SÍ	$-\frac{h}{b^2(1-\rho/\rho_s)}(n)^{\frac{n}{n-1}} < 0$	SÍ
$\frac{\partial \sigma_{\min}}{\partial h}$	$-\frac{P_0 b}{h^2} < 0$	SÍ	$-\frac{P_0 b(1-\rho/\rho_s)}{h^2} < 0$	SÍ
$\frac{\partial \sigma_{\min}}{\partial b}$	$\frac{P_0}{h} > 0$	SÍ	$\frac{P_0(1-\rho/\rho_s)}{h} > 0$	SÍ

Tabla A.6.1: Resumen comparativo de los valores predichos por el modelo adiabático y el adiabático modificado para la evolución con la altura de caída y el espesor de probeta, del mínimo de las curvas de amortiguamiento, determinado por (σ_{\min}, G_{\min}).