

## **Mecanismo de fractura y su influencia en las propiedades mecánicas de espumas estructurales de PEAD vía inyección**

C. Tovar-Cisneros<sup>1</sup>, Rubén González-Núñez<sup>1\*</sup> y Denis Rodrigues<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451. Guadalajara, Jalisco, C.P.44430, MEXICO; <sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Laval University, Quebec City, Quebec, G1K 7P4 Canada \*[rubenglz@cencar.udg.mx](mailto:rubenglz@cencar.udg.mx)

En este estudio, espumas estructurales de PEAD fueron producidas mediante el proceso de inyección. La variable estudiada fue la temperatura del molde con el objeto de producir espumas estructurales. Se cuantificó el tamaño de burbuja promedio, densidad de burbuja, los espesores y simetría de pieles. Además se determinaron las propiedades mecánicas de impacto y flexión. Cuando se mantiene homogénea la temperatura del molde, se obtienen espesores de piel simétricos, que aumentan si disminuimos la temperatura del mismo. Por otro lado, si variamos la temperatura de una parte del molde, se presentan espesores de piel asimétricos; el grado de asimetría se incrementa conforme la diferencia de temperaturas entre ambas partes del molde es mayor. Al disminuir la temperatura del molde o de la parte móvil, hay un ligero aumento en el tamaño de burbuja promedio y disminuye la densidad de burbujas. La resistencia al impacto y el módulo de flexión de los espumados aumentan conforme se tienen mayores espesores de piel. En el caso de espumas asimétricas, estas medidas dependen de la superficie en que se aplique la prueba; se obtuvo una mayor resistencia al impacto cuando se aplica en la cara con el espesor de piel menor, mientras que el módulo de flexión fue al contrario. Se observa que el mecanismo de falla en las pruebas de impacto sigue una deformación plástica en las zonas de la piel, mientras que en la zona espumada la falla se propaga en un ángulo aproximado de 45°

### **INTRODUCCIÓN**

Los espumados se usan actualmente en todos los sectores de la industria, se pueden encontrar en embalaje, como aislantes térmicos y acústicos, además de aplicaciones estructurales tales mesas, escritorios, paneles en forma de sandwiches, etc.. En todos los casos el control estructural es necesario tal como se puede lograr con espumados estructurales. Para aplicaciones estructurales, las espumas de alta densidad generalmente se obtienen vía moldeo por inyección [1]. Una pieza de plástico espumado hecha por el proceso de inyección es considerada como una estructura tipo sándwich, donde en los extremos tiene una parte sólida de polímero conocida como piel y otra parte espumada en el centro conocida como núcleo [2,3]. En la Figura 1 se muestra una morfología típica de esta estructura.



**Figure 1** – Morfología típica de una espuma estructural.

Los espumados poliméricos se caracterizan en términos de sus propiedades mecánicas a través de métodos convencionales de pruebas. Las propiedades de tensión y torsión de espumados poliméricos de alta densidad son de gran importancia en el diseño de una material estructural, especialmente para piezas de grandes dimensiones [4].

Las técnicas de caracterización mecánica nos ayudan a producir espumados que se ajusten a ciertos requerimientos funcionales, pero es fundamental entender la relación que guardan estas propiedades con la morfología. A la fecha, la mayoría de trabajos relacionan las propiedades mecánicas únicamente con la densidad [5,6]. Se ha reportado que reduciendo la densidad de espumado, disminuye el módulo de tensión, así como el esfuerzo a la tensión y la deformación al rompimiento y la rigidez [7]. Sin embargo, Zhang y *col.* [4] encontraron que aún para espesores pequeños de piel del orden de 3-5% se presenta un efecto importante en el módulo de corte mientras que este efecto fue mínimo para el módulo de tensión en espumas estructurales [8]. En este contexto, es necesario realizar mas trabajo para tomar en cuenta a detalle las características morfológicas de las espumas y poder entender la contribución de esta en las propiedades mecánicas.

En este trabajo, PEAD fue espumado vía moldeo por inyección utilizando ACA como un agente químico de expansión. El estudio esta enfocado principalmente a analizar el efecto de la temperatura del molde (controlada independientemente por la parte fija y móvil del molde) con el objeto de determinar la influencia de este parámetro con la morfología estructural del espumado.

## II.- METODOLOGÍA

**2.1 Materiales.** El polímero utilizado fue PEAD PADMEX-60120 (PEMEX), se usó azodicarbonamida (Electroquímica Mexicana S.A. de C.V.) como agente espumante químico a una concentración de 1%.

**2.2 Proceso de inyección.** Las muestras fueron procesadas en una máquina eléctrica de inyección marca NISSEI modelo ES-1000. Se realizó un mezclado previo del material mediante agitación. Las temperaturas de las diferentes zonas del cañón de inyección (inicial, media, frontal y boquilla) se establecieron en 175, 190, 210 y 230°C respectivamente, para permitir la descomposición del agente espumante. Se determinó que la temperatura de descomposición de la azodicarbonamida es de alrededor de 167°C [9]. Las piezas espumadas moldeadas tienen geometría rectangular.

**2.3 Temperatura del molde.** El molde está constituido por dos partes: una fija y una móvil; esta conformación permitió experimentar bajo dos condiciones generales:

1.- Se mantuvieron ambas partes del molde a la misma temperatura en el intervalo entre 30 y 80°C; es decir, con temperatura del molde homogénea.

2.- Se varió la temperatura de la parte móvil del molde en el intervalo 30-80°C manteniendo constante en 80°C la parte fija. Para el proceso de calentamiento del molde se utilizó dos controlador térmico de recirculación; para el molde fijo se usó el controlador marca MATSUI modelo GMC-L-25U y para el móvil un controlador marca LAUDA modelo E119.

**2.4 Caracterización morfológica.** Se procedió primeramente a la fractura de los espumados en condiciones criogénicas (N<sub>2</sub> líquido). En el análisis se consideró la parte del centro de las piezas en su sección transversal al flujo. Se obtuvieron micrografías por medio del microscopio óptico OLYMPUS MIC-D. El análisis de las imágenes fue realizado con el software Image-Pro Plus versión 4.5 de Media Cybernetics. En los resultados morfológicos se analizaron al menos seis micrografías para cada muestra. Las principales mediciones cuantificadas fueron: espesores de piel superior, piel inferior y de la zona de burbujas ( $e_s$ ,  $e_i$ ,  $e_n$ ), donde el espesor superior es el que se forma en la superficie de la pieza en contacto con la parte móvil del molde (ver Figura 1). Los resultados se presentan como porcentaje (en razón del espesor total de la pieza), relación de simetría entre pieles ( $e_s/e_i$ ), diámetro de burbuja promedio ( $D$ ), calculado como el promedio de al menos 100 burbujas y densidad de burbuja ( $N_b$ ) de acuerdo a la siguiente fórmula [10]:

$$N_b = \left( \frac{n}{A} \right)^{3/2} \quad (1)$$

donde  $N_b$  es la densidad de burbuja (No. Burb. /cm<sup>3</sup>),  $n$  es el número de burbujas y  $A$  es el área de la micrografía en cm<sup>2</sup>.

**2.5 Propiedades mecánicas. Prueba de impacto.** La prueba de resistencia al impacto se llevó a cabo de acuerdo a la norma ASTM D 5420-96 denominada: “*Método estándar de prueba para la resistencia al impacto de placas planas, para muestras de plástico rígido, por medio de caída libre de un peso sobre un impactador*”. Está diseñada para determinar la categoría relativa de los materiales de acuerdo a la energía requerida para fracturar probetas bajo condiciones específicas. En la realización de esta prueba se utilizó un equipo llamado Impactador Gardner. El aparato consiste de una base, un tubo vertical ranurado (que sirve de guía para la caída de una masa), el impactador y una plataforma para sostener la muestra. La prueba se lleva a cabo alzando la masa (pesa) a una altura deseada, la cual se desplaza en caída libre hacia el impactador.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1, se presenta los parámetros morfológicos de la espuma estructural en función de la temperatura del molde ( $T_M$ ) para el caso homogéneo. De los datos es claro que la espuma tiene un espesor de piel simétrico; igual espesor en ambos lados ( $e_s = e_i$ ). Una muestra típica se presenta en la Figura 2a. Tal como se esperaba, cuando la temperatura del molde disminuye de 80 a 30°C, el espesor total relativo ( $e_s + e_i = 100 - e_n$ ) aumenta de 28 a 69%. Estos resultados, se explican en términos de la velocidad de calentamiento entre la temperatura del molde y la superficie del polímero fundido. Las burbujas de gas se expanden en el fundido, llenando el molde y creando una estructura celular [11]. Al mismo tiempo, el polímero fundido en contacto directo con la superficie del molde produce

un enfriamiento local y la formación de la “piel”. Reduciendo la temperatura del molde, el gradiente de temperatura entre el molde frío y el polímero fundido aumenta como resultado de mayor flujo de calor. El espesor de piel aumenta principalmente por la solidificación del polímero. Un rápido incremento en la viscosidad del polímero hace que las células de gas no crezcan en esta región. Otro resultado interesante mostrado en la Tabla 1, el ligero incremento en diámetro promedio de celdas cuando aumenta la temperatura del molde. Este comportamiento está relacionado a la formación de capas de piel. En todos los casos, se disponía de la misma cantidad de gas (1 % de ACA). Como no se crean celdas en la piel, todo el gas disponible para el crecimiento de las celdas se da en la región del núcleo, lo cual conduce a tamaños mayores. Adicionalmente, el espesor de piel reduce la transferencia de calor provocando altas temperaturas en el núcleo. Esto da más tiempo para la expansión de celdas antes que el polímero solidifique.

En la Tabla 2, presentamos la morfología cuando la temperatura de la parte móvil del molde cambia de 30 a 80°C, manteniendo a 80°C la parte fija del molde. En este caso en particular, espumas estructurales son espesores asimétricos se produjeron; los espesores de piel fueron diferentes en ambas caras ( $e_s/e_i \neq 1$ ). Una micrografía típica se presenta en la Figura 2b. En todos los casos la piel superior fue mayor que la inferior ya que esta (superior) estaba en contacto con la piel más fría. De esta manera el grado de anisotropía aumentó de 1.01 a 1.95 cuando aumenta la diferencia de temperatura ( $\Delta T_m$ ) de 0 a 50°C. Como resultado, el espesor de núcleo decrece entre mayor sea la piel producida. Como resultado de esto, el espesor del núcleo disminuye conforme mayor sea la piel producida.

**Table 1** – Efecto de la temperatura del molde en la morfología de la espumas.

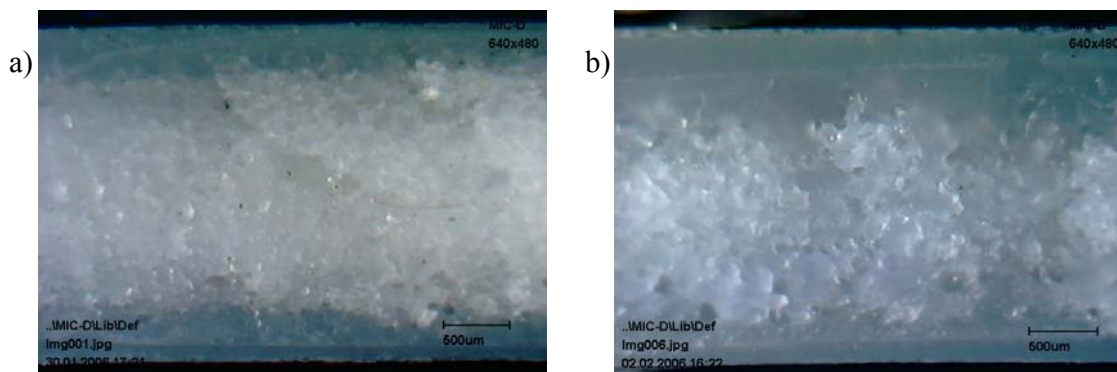
$T_M$ °C	$e_s$ %	$e_i$ %	$e_n$ %	$e_s/e_i$ -	D μm	$N_f$ $10^4$ celdas/cm <sup>3</sup>
80	14.0	13.8	72.2	1.01	30 ± 7	85.4 ± 4.4
70	21.4	21.0	57.6	1.02	45 ± 9	58.2 ± 5.3
60	27.0	26.7	46.3	1.01	61 ± 9	21.7 ± 3.2
50	30.6	31.3	38.1	0.98	88 ± 15	14.4 ± 0.7
40	32.7	32.7	34.6	1.00	94 ± 16	8.8 ± 1.1
30	34.8	33.8	31.4	1.03	101 ± 20	8.7 ± 1.6

**Table 2** – Efecto del gradiente de temperatura ( $\Delta T_m$ ) en la morfología de la espuma.

$T_{mm}$ °C	$\Delta T_m$ °C	$e_s$ %	$e_i$ %	$e_n$ %	$e_s/e_i$ -	D μm	$N_f$ $10^4$ cells/cm <sup>3</sup>
80	0	14.0	13.8	72.2	1.01	29 ± 7	85.4 ± 4.4
70	10	18.0	14.9	67.1	1.21	30 ± 7	80.1 ± 7.5
60	20	20.4	16.4	63.2	1.24	32 ± 6	67.9 ± 8.8
50	30	26.0	19.7	54.3	1.32	78 ± 19	12.0 ± 1.4
40	40	29.5	17.7	52.8	1.67	84 ± 18	9.6 ± 0.6
30	50	34.2	17.5	48.3	1.95	98 ± 18	9.0 ± 1.4

En este estudio, la medida de caracterización de la resistencia al impacto de las muestras espumadas es la energía media de falla, representada como  $I_f$ , la cual fue normalizada por unidad de espesor de las probetas. Inicialmente se comprobó la simetría de

las espumas estructurales simétricas realizando la prueba en ambas caras de la pieza para temperaturas de procesamiento extremas ( $T_M = 80$  y  $10^\circ\text{C}$ ). Los resultados no mostraron diferencia con la superficie relativa de aplicación, por lo que para estas espumas sólo se aplicó la prueba sobre la cara superior. La resistencia al impacto de estas espumas producidas con temperaturas homogéneas en el molde tiene un incremento conforme la temperatura del molde fue menor. El aumento en la resistencia a la fractura de las piezas es considerable, con valores desde  $1270 \text{ J/m}$  para  $T_M=80^\circ\text{C}$  hasta  $4010 \text{ J/m}$  para  $T_M=10^\circ\text{C}$ . Este resultado está directamente relacionado a las pieles más gruesas, que de acuerdo a la caracterización morfológica se presentaron cuando se disminuye  $T_M$ .

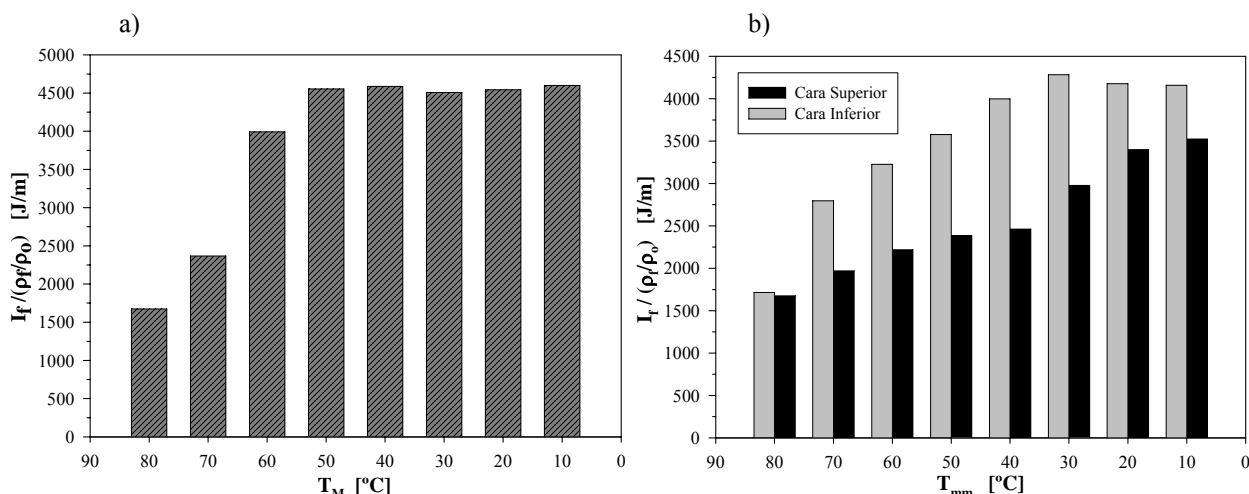


**Figure 2** – Micrografías típicas de espumas estructurales: a) Simétrica ( $T_M = 80^\circ\text{C}$ ) y b) Asimétrica ( $\Delta T_m = 40^\circ\text{C}$ ).

En espumas convencionales (integrales) las propiedades mecánicas son proporcionales a la densidad [12]. Sin embargo Lange [13] no encontró una correlación entre la densidad y la resistencia al impacto de espumas estructurales de alta densidad, explicando que la capa de piel tendría un efecto importante en esta prueba mecánica. En la *Figura 3* se considera el efecto de la densidad de la espuma mediante una relación con la densidad reducida ( $\rho_r$ ) definida como:

$$\rho_r = \frac{\rho_f}{\rho_o} \quad (2)$$

El comportamiento mostrado en las gráficas de la *Figura 3*, tomando en cuenta el efecto de la densidad, muestra una tendencia similar a los resultados explicados anteriormente. En el caso simétrico, al disminuir la temperatura del molde en el intervalo entre  $80$  y  $50^\circ\text{C}$  se observa un considerable incremento en la resistencia al impacto de las espumas, después de lo cual, prácticamente no se presentan cambios a temperaturas inferiores.



**Figura 3.** Relación de  $I_f/\rho_r$  en función de: a)  $T_M$  (caso simétrico), b)  $T_{mm}$  (asimétrico).

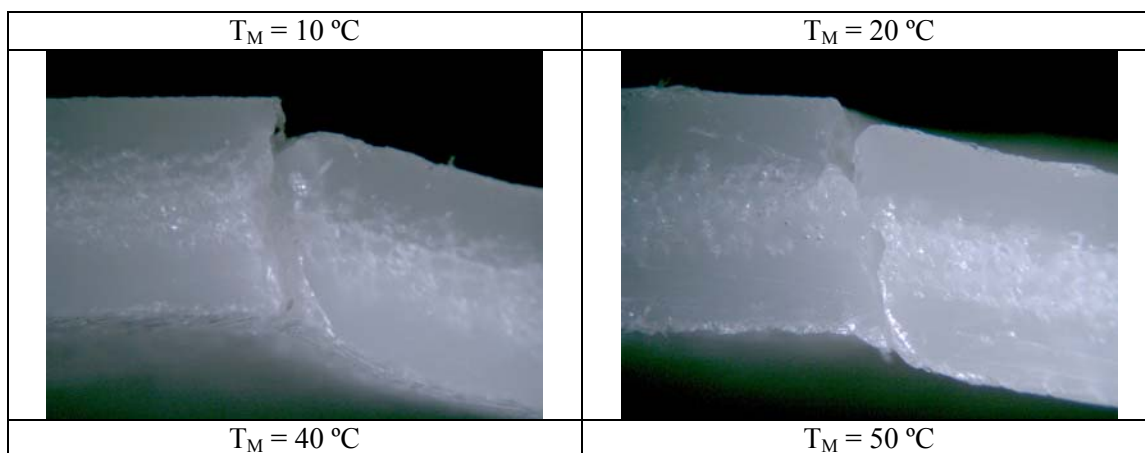
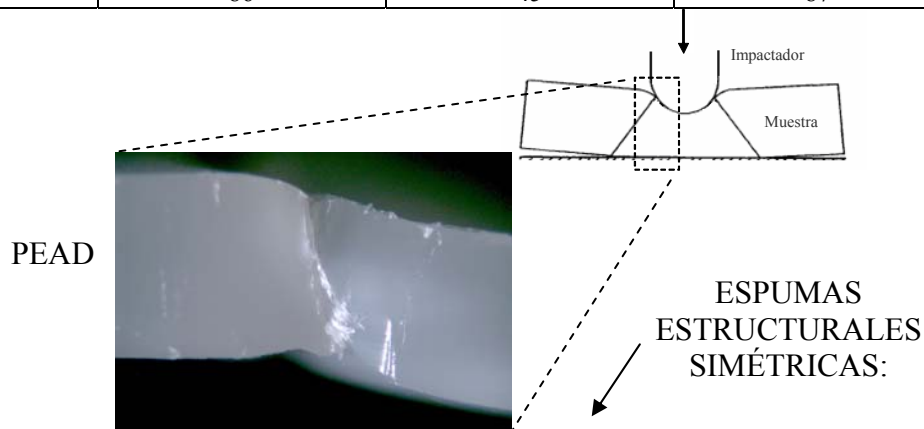
En este punto del estudio se tomaron micrografías y se realizó un análisis comparativo de las piezas fracturadas para investigar si presentaban diferencias en el tipo de falla de impacto, obteniendo resultados interesantes. Se encontró que las espumas presentaron diferentes ángulos de fractura. La *Figura 4* ilustra estos comportamientos para las espumas estructurales simétricas. Adicionalmente se presenta el caso del polímero puro en el cual no se presenta un ángulo de propagación de falla propiamente dicho, sino simplemente queda marcada la “huella” del impactador, haciendo la fractura sin presentar cracks de propagación. Este mismo tipo de falla se muestra para espumas obtenidas con bajas temperaturas del molde ( $T_M \leq 40^\circ\text{C}$ ). Se puede explicar esto asociado al hecho de que estas espumas presentan gruesos espesores de piel y pequeño núcleo celular por lo que tienden al comportamiento del polímero puro. En espumas procesadas con  $T_M > 50^\circ\text{C}$  se observa una clara transición en el tipo de falla. Se forma un ángulo característico de propagación de la grieta de fractura. Estas variaciones nos condujeron a la medición de los ángulos de la fractura presentes para cada espesor morfológico (ver *Figura 5*) y se reporta en la *Tabla 3* el promedio de tres fotos para cada condición. Lo anterior se realizó mediante análisis de las imágenes con el programa Image Pro-Plus. En el Apéndice se presentan micrografías típicas en la medición de los ángulos. El ángulo de fractura  $\theta$  se midió en relación al plano de la superficie de impacto. Los ángulos que se muestran mayores a  $90^\circ$  (como en el PEAD) no significan que la fractura se propagó hacia el interior, sino que son mediciones hechas hasta la marca hemisférica de deformación que ocasionó el impactador, como lo muestra la *Figura 4*. Teóricamente, si un impactador plano se aplicara en muestras que no presentaran propagación de grieta con ángulo de fractura el valor medido sería de  $90^\circ$  en relación al plano de la superficie impactada.

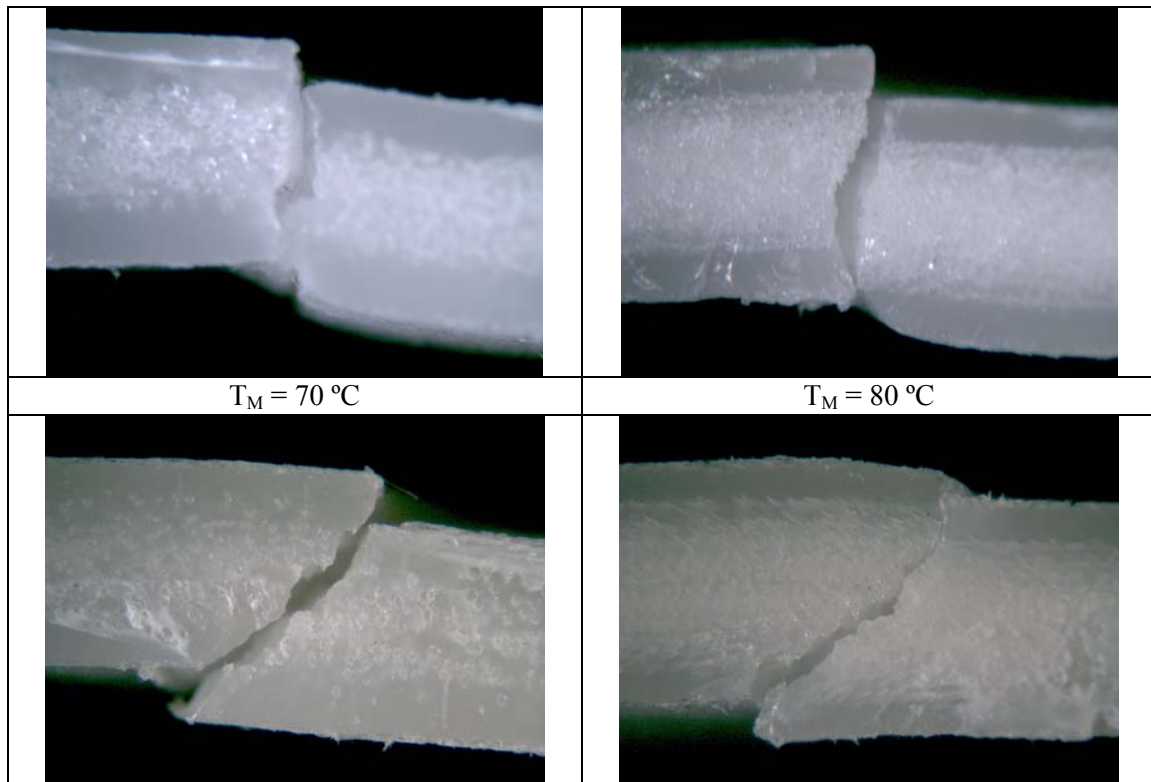
En la *Tabla 3* se puede apreciar que para espumas procesadas con  $T_M \leq 50^\circ\text{C}$  los tres espesores morfológicos mostraron una tendencia similar al polímero puro, por lo que la pieza falla de esta forma. Los ángulos medidos no representarían la propagación de una grieta sino la deformación de ruptura ocasionada por el impactador. Hay una transición en el tipo de fractura para espumas obtenidas a temperaturas del molde entre 50 y  $60^\circ\text{C}$  mostrando un cambio grande en el ángulo de fractura del núcleo celular. En las espumas

obtenidas a temperaturas del molde elevadas ( $>50^{\circ}\text{C}$ ) se presentó un ángulo de propagación de la grieta en el núcleo espumado de aproximadamente  $45^{\circ}$ . El análisis morfológico realizado mostró que estas espumas presentaban un núcleo espumado con una razón mayor del 46% del espesor total de la muestra. De cualquier forma el cambio de comportamiento no se mostró tan significativo en las pieles de estos espumados.

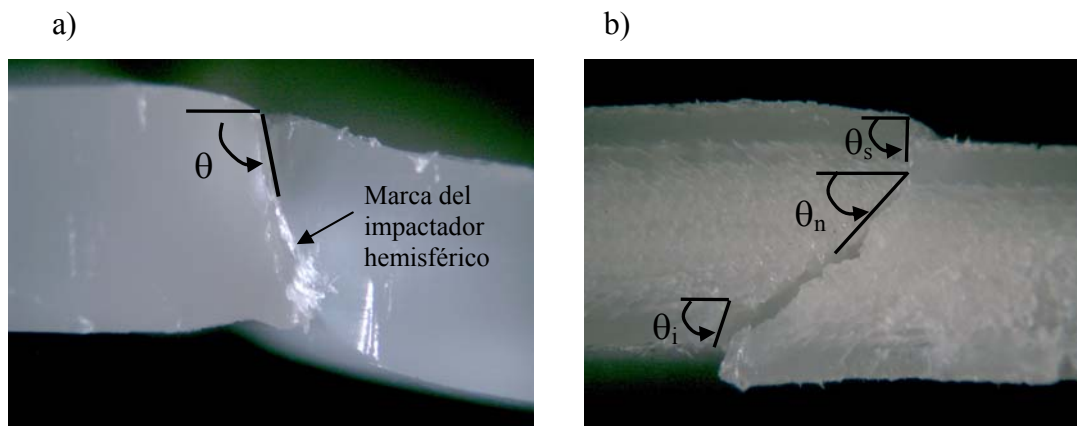
**Tabla 3.** Ángulos de falla medidos en los espesores morfológicos de EES y PEAD.

ESPUMAS	PEAD: $\theta = 101^{\circ}$		
	$T_M$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$\theta_s$ [ $^{\circ}$ ]	$\theta_i$ [ $^{\circ}$ ]
10		99	96
20		99	97
30		101	95
40		98	90
50		95	89
60		87	44
70		75	42
80		86	45





**Figura 4.** Micrografías de los tipos de falla que presentan las muestras espumadas.



**Figura 5.** Determinación de los ángulos de fractura: a) PEAD b) Espumas estructurales.

#### IV. Conclusión

Espumas estructurales de PEAD se prepararon vía moldeo por inyección usando azodicarbonamida como agente de espumado, se caracterizó la morfología en función de la temperatura del molde. Se obtuvieron espesores simétricos cuando la temperatura del molde fue homogénea y su tamaño se incremento con el enfriamiento del molde. Por otro lado la formación de espumas asimétricas se observaron cuando la temperatura de la pieza

móvil del molde se varió manteniendo la temperatura constante de la pieza fija. En ambos casos al disminuir la temperatura del molde el diámetro promedio de las celdas de espumado aumenta pero se reduce la densidad de celdas. Estos resultados, se explican en términos de la velocidad de calentamiento y la resistencia al crecimiento de celdas (burbujas) debido a la temperatura. La resistencia al impacto de las espumas tuvo un aumento considerable conforme se disminuyó la temperatura del molde, con valores desde 1270 J/m hasta 4010 J/m. Esto se puede relacionar a los mayores espesores de piel de los espumados. Además se observó una variación en el ángulo de falla. En las espumas simétricas con amplio núcleo espumado se observó un ángulo de propagación de la fractura de 45° aproximadamente, mientras que conforme se tuvieron pieles más gruesas el comportamiento fue similar a la falla dúctil del polímero puro.

## V. Referencias

1. J.L. Throne; R.C. Progelhof; S. Kumar *J. Cell. Plast.* 1985, *21*, 123.
2. J. Xu; L. Kishbaugh *J. Cell. Plast.* 2003, *39*, 29.
3. N. Muller; G.W. Ehrenstein *J. Cell. Plast.* 2004, *40*, 45.
4. Y. Zhang; D. Rodrigue; A. Aït-Kadi *J. Cell. Plast.* 2003, *39*, 451.
5. R. Gendron, *Thermoplastic Foam Processing: Principles and Development*, CRC Press, Boca Raton, 2005.
6. D. Klempner; V. Sendjarevic, *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, 2<sup>nd</sup> Edition, Hanser Publishers, Munich, 2004.
7. S. Leduc; D. Rodrigue *Cell. Polym.* 2006, *25*, 63.
8. Y. Zhang; D. Rodrigue; A. Aït-Kadi *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, *90*, 2139.
9. S.A. Estrada Nuñez, M.S. Thesis, Universidad de Guadalajara, 2005.
10. R. Gosselin; D. Rodrigue *Polym. Test.* 2005, *24*, 1027.
11. X. Chen; M.C. Heuzey; P.J. Carreau *Polym. Eng. Sci.*, 2004, *44*, 2158.
12. Park C.B., Cheung L.K., *Polymer Engineering and Science*, **34**: 1137 (1995).
13. Lange C. A., ANTEC 2005, pp. 3718-3720, (2005).