
Espumas poliméricas de polietileno: métodos de caracterización, pruebas mecánicas y aplicaciones

Polyethylene Polymeric foams: Characterization Methods, Mechanical Test and Applications

*Martínez-Anguiano O. A.

*Autor de correspondencia: omar_martinez_anguiano@uadec.edu.mx

Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila. Boulevard Venustiano Carranza 25280, Colonia Republica, Saltillo, Coahuila

Resumen

El uso de técnicas de caracterización y pruebas mecánicas es de vital importancia para identificar las posibles aplicaciones ya sea de manera general o específica en cuanto a espumas de polietileno se refiere, así como la posibilidad de innovar dicho material mediante el uso de estas técnicas. Se reportan una gran cantidad de técnicas de caracterización a lo largo de la historia, desde las ópticas (SEM y TEM), hasta las térmicas (DSC, TGA, etc.) de igual modo se siguen desarrollando nuevas técnicas con distintas tecnologías para facilitar la obtención de resultados.

Palabras clave: *SEM, TEM, DSC, TGA, polietileno.*

Abstract

The use of characterization techniques and mechanical tests is of vital importance to identify the possible applications either in a general or specific way as far as polyethylene foams are concerned, as well as the possibility of innovating said material through the use of these techniques. A large number of characterization techniques are reported throughout history,

from optics (SEM and TEM), to thermal (DSC, TGA, etc.). In the same way, new techniques with different technologies are being developed to facilitate obtaining results.

Keywords: *SEM, TEM, DSC, TGA, polyethylene.*

Introducción

Las espumas poliméricas de polietileno son utilizadas en una gran variedad de aplicaciones a nivel industrial, por su amplia gama de propiedades que puede presentar según su forma de procesado y su composición química definida. Las espumas de polietileno son producidas a nivel industrial debido a su bajo costo de producción y su alto rendimiento al momento de su síntesis. Millones de toneladas de espumas poliméricas se producen anualmente siendo uno de los materiales más originados. Lamentablemente la producción de este tipo de plásticos conlleva a una contaminación ambiental a gran escala debido a su alta resistencia a la degradabilidad. Entre varios residuos plásticos, el reciclado de polímeros con cadenas entrecruzadas es un problema importante que requiere solución. La red tridimensional presente en polímeros entrecruzados mejora sus propiedades de rendimiento, incluidas las propiedades mecánicas, la resistencia química o la estabilidad térmica y dimensional. Sin embargo, estas características causan dificultades importantes durante el reciclado de materiales poliméricos entrecruzados, tales como las espumas de poliuretano creadas a partir de reactivos potencialmente tóxicos y dañinos tanto para la salud como para el medio ambiente. En años recientes, las espumas de polietileno han sido utilizadas como materiales de sellado, resultando en materiales con propiedades mejoradas, creándose así una amplia gama de aplicaciones para el mismo. El polietileno (PE) espumado ha sido estudiado por diversos autores por sus propiedades mecánicas, en cuanto a pruebas de impacto y capacidad para amortiguar se refiere. Así mismo, se ha estudiado la química de las espumas de PE, a través de las diferentes metodologías de síntesis y la caracterización estructural mediante microscopía electrónica de barridos (SEM). La calorimetría diferencial de barrido (DSC) ha sido utilizada para la determinación del espesor laminar en las paredes de las espumas de PE, entre otros tipos de caracterización. El propósito del presente análisis bibliográfico es abordar

el tema de las espumas de polietileno haciendo énfasis en las diferentes técnicas de caracterización y pruebas mecánicas.

Antecedentes

Los materiales poliméricos han existido desde tiempos antiguos. Un ejemplo de estos materiales poliméricos son los naturales, como lo es el algodón que ha sido utilizado hasta estos tiempos para la fabricación de prendas en la industria textil. Es hasta los años 30 cuando la ciencia de los polímeros con aplicaciones de grado industrial comenzó a surgir, alcanzando una alta productividad durante la segunda guerra mundial debido a sus múltiples aplicaciones [1].

Clasificación de los polímeros

Los polímeros se pueden clasificar de diversas maneras. Algunas de ellas son por sus orígenes (polímeros naturales o sintéticos), en función de su estructura molecular, por su familia química, por su vía de polimerización. Sin embargo, la forma más utilizada para clasificar los polímeros es según sus propiedades térmicas y mecánicas. Dentro de esta última, se dividen en tres clases principales: termoplásticos, termoestables y elastómeros. Los termoplásticos, los cuales se componen de largas cadenas producidas a partir de la unión de múltiples monómeros, se caracterizan debido a que al calentarse se ablandan y vuelven deformables, y al enfriarse lo suficiente, no pierden sus características químicas originales. Por otro lado, se tienen a los polímeros termoestables o termofijos, se componen de cadenas largas (lineales o ramificadas) de moléculas que están fuertemente entrecruzadas entre sí para formar estructuras de red tridimensional, presentando diferentes tipos de interacciones entre ellas mismas. Los termoestables no funden al ser sometidos a altas temperaturas. Los elastómeros, poseen la capacidad de deformarse al aplicarles una fuerza sin que éstos cambien su forma de manera permanente. Estos polímeros pueden presentar deformaciones elásticas mayores al 200% [2].

Espumas poliméricas de PE

Las espumas poliméricas consisten en dos fases: la fase continua que consiste en una matriz polimérica, y la fase dispersa que consiste en una fase gaseosa cuyo origen se deriva del agente espumante utilizado (generalmente químico) durante su síntesis. La producción de la espuma de polietileno o espuma celular de polietileno implica solo una reacción química: la descomposición térmica del agente espumante a una temperatura específica, cuya acción libera un gas inerte [3].

Dias y col. sintetizaron espumas entrecruzadas de polietileno de baja densidad utilizando azodicarbonamida como agente espumante y plastificante [4]. Diferentes tipos de pruebas mecánicas pueden emplearse en las espumas de polietileno. Algunas de ellas están descritas por la American Society for Testing and Materials (ASTM). Entre ellas se encuentra la ASTM D638 – 03 la cual describe los métodos de pruebas estándar para determinar la fuerza tensil de los plásticos [5]. Zhang y col. realizaron pruebas mecánicas a la espuma de polietileno clorado para analizar el efecto del contenido de carbón negro en la microestructura de la misma, utilizando la norma ASTM D412 – 16 para la medición de la fuerza tensil, el modulo y la elongación a la ruptura [6-7]. Los resultados son aplicables a cualquier tamaño y forma de muestra en un material dado, si la fuerza aplicada se convierte en esfuerzo (tensión) y la distancia entre marcas calibradas en deformación. Se pueden realizar gráficas de esfuerzo-deformación para poder evaluar las propiedades mecánicas de acuerdo a estas normas [2]. Aunque las pruebas de tensión son comunes para otros materiales, rara vez se usan en espumas poliméricas. Esto se debe a la dificultad de sostener las espumas para aplicar cargas de tensión, y en parte porque pocas aplicaciones involucran cargas de tensión. La mayoría de las espumas son débiles en tensión y se fracturan fácilmente. Por el contrario, las pruebas por compresión son más comunes, por ejemplo, en cojines de espuma y en envases de espuma cargados por el peso del contenido [8]. En la Figura 1 se presentan algunos dispositivos básicos para ensayos mecánicos.

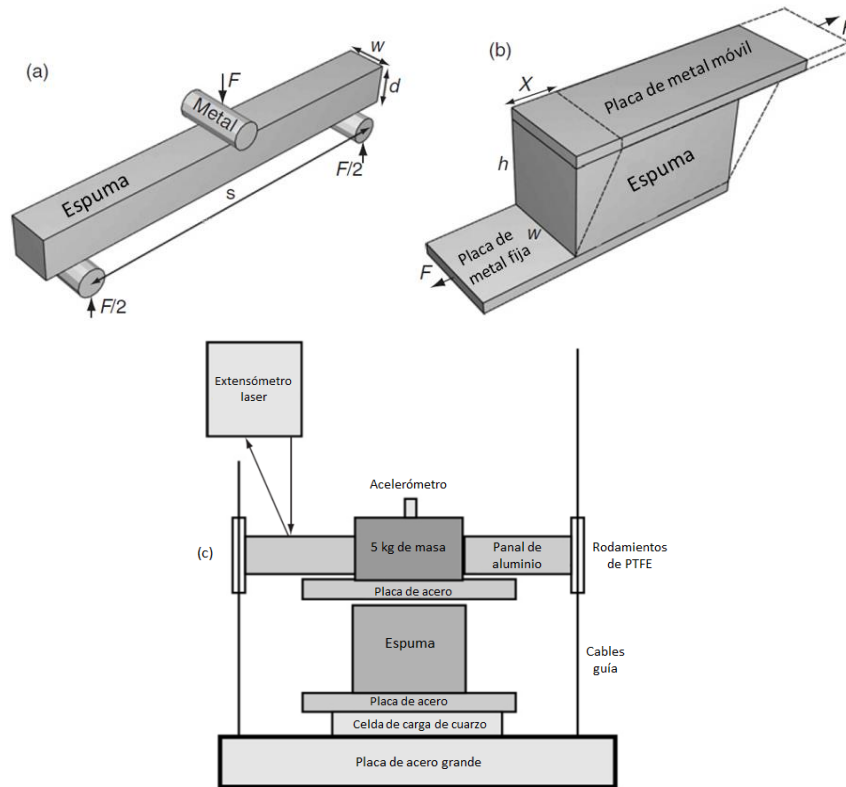


Figura 1. a) Dispositivos de ensayo para pruebas de flexión en tres puntos; b) prueba de corte simple; c) impacto por compresión (tensión) [8].

Caracterización

Algunas de las técnicas más utilizadas para analizar la estructura de las espumas poliméricas de PE son aquellas que se basan en la microscopía las cuales están suficientemente descritas en la literatura. Ariff y col. [9] utilizaron la microscopía óptica para analizar la celda cerrada de la espuma de PE empleando diferentes técnicas de revestimientos. Una de ellas involucra exponer la muestra a hollín negro creado a partir de una lámpara de queroseno. En la Figura 2 se muestran las imágenes obtenidas por la microscopía óptica del PE con revestimientos de hollín negro y Au/Pd. Se logró resolver el problema de contraste disponible durante la observación de la celda de espuma de PE mediante microscopía óptica.

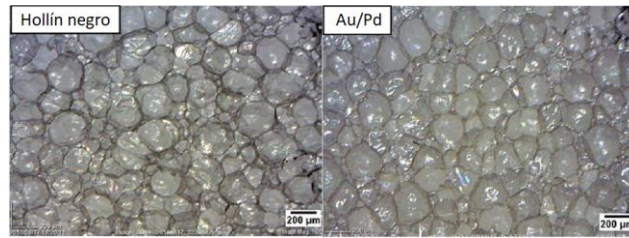


Figura 2. Micrografías obtenidas mediante la microscopía óptica del PE con revestimientos de hollín negro (izquierda) y Au/Pd (derecha) [9].

La microscopía electrónica es una herramienta más sofisticada, en cuanto a analizar objetos más pequeños se refiere, utilizando un haz de electrones en lugar de un haz de luz. Mori y col. [10] reportaron el procesamiento de espumas de ionómeros de polietileno con CO₂ supercrítico empleando como técnicas ópticas de caracterización, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Figuras 3 y 4).

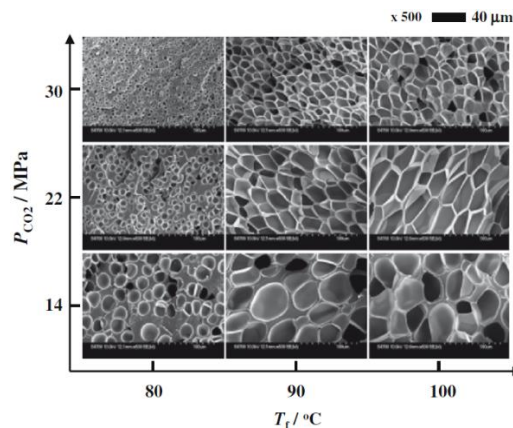


Figura 3. Micrografías obtenidas mediante SEM de la superficie de fractura del ionómero de polietileno con CO₂ supercrítico [10].

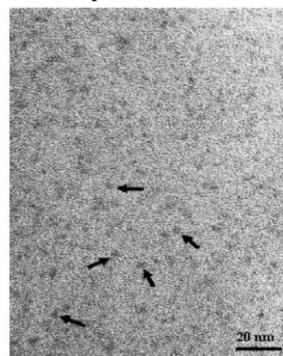


Figura 4. Campo brillante obtenido a partir de TEM del ionómero de polietileno CO₂ supercrítico [10].

Las técnicas de análisis térmico permiten evaluar las propiedades físicas y químicas de los polímeros cuando éstos son sometidos a diferentes temperaturas, además de la calorimetría diferencial de barrido (DSC), existen otras técnicas como el análisis termogravimétrico (TGA), análisis termomecánico (TMA), análisis mecánico dinámico (DMA) [1].

Rodríguez y col. emplearon la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) con el fin de evaluar la cristalinidad y el punto de fusión de bloques espumados de polietileno sometidos a diferentes tratamientos térmicos, obteniendo la distribución lamelar de las mismas [11]. El análisis termogravimétrico tiende a ser empleado para analizar el grado de descomposición o disociación de los materiales poliméricos. Greco y col. utilizaron el análisis TGA para analizar la disociación del polietileno reciclado de alta densidad y sus respectivos agentes espumantes químicos. El termograma obtenido por dichos autores se muestra en la Figura 5.

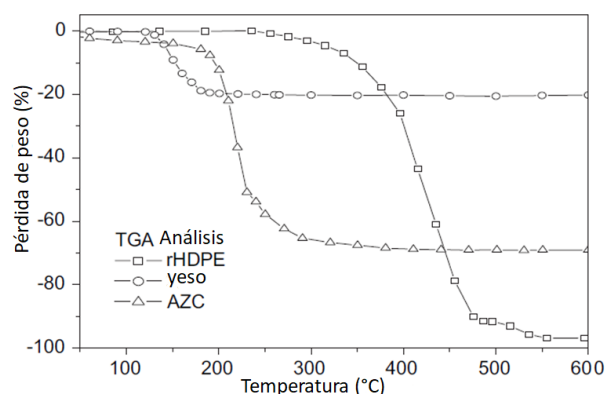


Figura 5. Análisis TGA de la disociación del polietileno reciclado de alta densidad (rHDPE) y sus respectivos agentes espumantes [12].

Los autores observaron las distintas temperaturas a las que materiales estudiados se degradan durante la aplicación de TGA (Figura 5).

Los diferentes tipos de análisis térmicos pueden emplearse con fines cualitativos y/o cuantitativos. Además, se puede determinar la estabilidad térmica de los polímeros. Las muestras pueden ser identificadas y caracterizadas mediante investigación cualitativa de su

comportamiento térmico. Esto es aplicable no solo a polímeros, sino también a distintos tipos de materiales (compósitos, cerámicos, etc.).

Los resultados cuantitativos se obtienen a través de los cambios de peso y de entalpía a medida que la muestra es calentada. Cabe destacar que este tipo de técnicas son destructivas, debido al proceso al que muestras se someten. Las técnicas descritas en la Tabla 1 poseen aplicaciones específicas para la caracterización de un material.

Tabla 1. Técnicas de análisis térmico y variables medidas [13].

Técnica	Variable medida
Termodilatometría	Variaciones dimensionales
Termosonometría	Variación de los sonidos
Termooptometría	Propiedades ópticas
Termoelectrometría	Propiedades eléctricas
Termomagnetometría	Propiedades magnéticas

Sin embargo, las técnicas de análisis térmico más utilizadas son las que se muestran en la Tabla 2. Otra de las técnicas más empleadas para caracterizar materiales de polietileno espumado es la espectroscopia infrarroja.

Tabla 2. Técnicas de análisis térmico, variables medidas y aplicaciones.
Adaptado de Balart y col. [14]

Técnica	Variable medida	Aplicaciones
Calorimetría de barrido diferencial (DSC)	Calores y temperaturas de transición	Cinéticas de reacción, temperatura de transición vítrea, punto de fusión, etc.
Análisis termogravimétrico (TGA)	Cambios de masa	Estabilidad térmica, cinética de descomposición, pérdida de humedad etc.
Análisis mecánico dinámico (DMA)	Módulos y comportamiento viscoelástico	Resistencia al impacto, estabilidad mecánica.
Análisis termomecánico (TMA)	Cambios de viscosidad y dimensiones	Temperaturas de reblandecimiento, coeficientes de expansión, etc.

Formela y col. caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), residuos de espumas de polietileno entrecruzado sometido a degradación termomecánica a diferentes tiempos, el resultado se muestra en la Figura 6 [1,15].

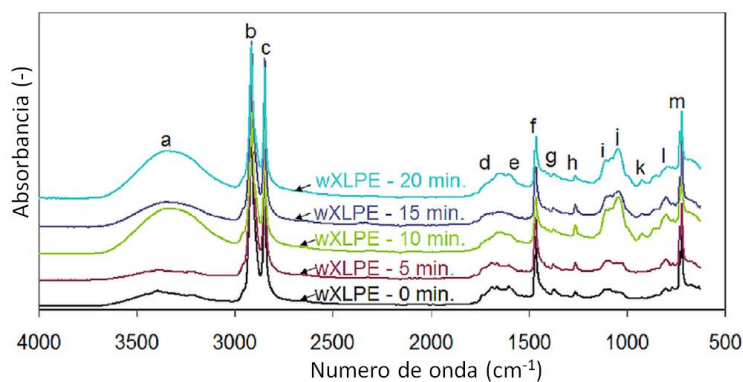


Figura 6. Espectro FTIR de espuma de polietileno entrecruzada (wXLPE) sometido a degradación termomecánica [15].

Los autores concluyeron que la degradación termomecánica de wXLPE tiene un Impacto insignificante en la estructura química del wXLPE degradado.

Conclusiones

Debido a la naturaleza de este tipo de polímeros, es de suma importancia la caracterización de PE por diferentes técnicas donde se destaca la espectroscopia infrarroja la cual permite caracterizar con suma facilidad las espumas de PE, la microscopía electrónica de barrido y de transmisión, los cuales permiten al investigador observar la microestructura del polímero y las técnicas de análisis térmico, como el análisis termogravimétrico y la calorimetría diferencial de barrido, las cuales permiten monitorear a base de cambios de temperatura, cambios de masa y temperaturas de transición, respectivamente, así como las pruebas mecánicas como las pruebas de impacto y flexión, las cuales permiten analizar la resistencia y la dureza de las espumas de PE para poder determinar sus aplicaciones futuras.

Referencias

- [1] Billmeyer, F., (1975), *Ciencia de los polímeros*. New York EU. Reverte.
- [2] Askeland, D., Fulay, P., & Wright, W. (2010). What is Materials Science and Engineering? *The Science and Engineering of Materials*, 650–651. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(92\)90012-X](https://doi.org/10.1016/0921-5107(92)90012-X)
- [3] Ashida, K., & Iwasaki, K. (1995). Thermosetting Foams. *Handbook of Plastic Foams*, 11–220. <https://doi.org/10.1016/B978-081551357-5.50004-8>
- [4] Dias, D. B., & de Andrade e Silva, L. G. (2007). Polyethylene foams cross-linked by electron beam. *Radiation Physics and Chemistry*, 76(11–12), 1696–1697. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.02.089>
- [5] ASTM D638-03, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003

-
- [6] Zhang, B. S., Lv, X. F., Zhang, Z. X., Liu, Y., Kim, J. K., & Xin, Z. X. (2010). Effect of carbon black content on microcellular structure and physical properties of chlorinated polyethylene rubber foams. *Materials and Design*, 31(6), 3106–3110. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.12.041>
- [7] ASTM D412-16, Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016
- [8] Mills, N. J. (2007). *Polymer Foams Handbook: Engineering and Biomechanics Applications and Design Guide*. Butterworth-Heinemann.
- [9] Ariff, Z. M., Zakaria, Z., Bakar, A. A., & Naser, M. A. M. (2016). Effectiveness of A Simple Image Enhancement Method in Characterizing Polyethylene Foam Morphology using Optical Microscopy. *Procedia Chemistry*, 19, 477–484. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.041>
- [10] Mori, T., Hayashi, H., Okamoto, M., Yamasaki, S., & Hayami, H. (2009). Foam processing of polyethylene ionomers with supercritical CO₂. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(11), 1708–1716. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.08.018>
- [11] Rodríguez-Pérez, M. A., González-Peña, J. I., & de Saja, J. A. (2007). Anisotropic and heterogeneous thermal expansion of polyethylene foam blocks: Effect of thermal treatments. *European Polymer Journal*, 43(10), 4474–4485. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.07.025>
- [12] Greco, A., Maffezzoli, A., & Manni, O. (2005). Development of polymeric foams from recycled polyethylene and recycled gypsum. *Polymer Degradation and Stability*, 90(2 SPEC. ISS.), 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.026>
- [13] Gimeno, R. B., García, F. P., De, T. E., & Parr, F. (2003). Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros.

[14] Balart Gimeno, R., López Martínez, J., García Sanoguera, D. (2003) Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros. Universidad Politécnica de Valencia. Servicio de Publicación, 178 p.

[15] Formela, K., Wołosiak, M., Klein, M., & Wang, S. (2016). Characterization of volatile compounds, structural, thermal and physico-mechanical properties of cross-linked polyethylene foams degraded thermo-mechanically at variable times. *Polymer Degradation and Stability*, 134, 383–393. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.11.011>