



Centro de Investigación en Química Aplicada
Programa de Maestría en Tecnología de polímeros

Tesis:

Compuestos espumados a base de LDPEr/EPDM: Influencia del contenido de EPDM, tipo y contenido de agente entrecruzante sobre la morfología y propiedad fisicomecánica de los compuestos finales.

Presenta:

Ing. Mayky Andre Olivos Ramírez

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias y Tecnología de Polímeros

Asesores:

Dr. Florentino Soriano Corral

Dr. José Francisco Hernández Gámez

Saltillo, Coahuila.

Diciembre 2020

Saltillo, Coahuila a 16 de diciembre de 2020

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por MAYKY ANDRE OLIVOS RAMÍREZ titulado Compuestos espumados a base de LDPE reciclado/EPDM: Influencia del contenido de EPDM, tipo y contenido de agente entrecruzante sobre la morfología y propiedad fisicomecánica de los compuestos finales, el cual fue presentado el día 10 de diciembre de 2020, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,



Dr. Roberto Benavides Cantú
Presidente

Sinodales



Dr. Saúl Sánchez Valdés
Secretario



Dr. Marco Antonio de Jesús Téllez
Vocal



Dr. Florentino Soriano Corral


Vo. Bo. de los Asesores




Dr. José Francisco Hernández Gámez


TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: MAYKY ANDRE OLIVOS RAMÍREZ FIRMA 

TITULO: Compuestos espumados a base de LDPE reciclado/EPDM: Influencia del contenido de EPDM, tipo y contenido de agente entrecruzante sobre la morfología y propiedad fisicomecánica de los compuestos finales.

ASESORES: Dr. Florentino Soriano Corral FIRMA 

Dr. José Francisco Hernández Gámez FIRMA 

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 10 de Diciembre de 2020



Sello de la Institución



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Compuestos espumados a base de LDPE reciclado/EPDM: Influencia del contenido de EPDM, tipo y contenido de agente entrecruzante sobre la morfología y propiedad físico-mecánica de los compuestos finales

Presentada por:

MAYKY ANDRE OLIVOS RAMÍREZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Florentino Soriano Corral
Dr. José Francisco Hernández Gámez

Saltillo, Coahuila. México.

Diciembre, 2020

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 10 de diciembre de 2020



Mayky Andre Olivos Ramirez

MAYKY ANDRE OLIVOS RAMÍREZ

Nombre y Firma

A Dios por ponerme en mi camino personas que han sido la base de mi formación, personas que me han apoyado a lograr esta meta, en especial a mis asesores, al CIQA y CONACYT por darme la oportunidad de desarrollar la tesis.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradezco a Dios por la vida y por permitirme completar un objetivo más en la vida.

Agradezco a mi madre y a mi familia por brindarme el apoyo para realizar mis estudios.

Agradezco al CIQA y a CONACYT por abrirme las puertas para realizar un posgrado.

Agradezco a mis asesores: Dr. José Francisco Hernández Gámez y al Dr. Florentino Soriano Corral por el apoyo incondicional, paciencia y conocimiento que me dieron para hacer posible todas las actividades y objetivos planteados.

Agradezco a mis sinodales: el Dr. Marco Téllez, Dr. Saúl Sánchez y el Dr. Roberto Benavides por la contribución y observaciones que me ayudaron a realizar un mejor trabajo de tesis.

A Myriam Lozano Estrada y Jesús A. Cepeda por su disponibilidad y amabilidad al brindarme apoyo en la observación de muestras por SEM.

A Lic. María Guadalupe Méndez Padilla por su ayuda durante la caracterización por DSC y TGA.

A Mtra. María del Rosario Rangel por su amabilidad y apoyo en las caracterizaciones de FTIR-ATR, al Ing. Alex Espinoza por su apoyo en el laboratorio, agradezco a todos en el edificio E por su amabilidad y disposición para realizar las actividades de la tesis.

Al técnico Juan Francisco Zendejo Rodríguez por el apoyo técnico durante el uso del mezclador interno, prensas hidráulicas y material de laboratorio.

Al Ing. Rodrigo Zedillo García por su disponibilidad, amabilidad y conocimiento para completar las actividades de planta piloto, específicamente, la determinación de curvas reológicas en el equipo RPA.

Al Ing. Jesús Gilberto Rodríguez Velázquez por su apoyo durante el uso del extrusor doble husillo.

Al Dr. Javier Borjas por su apoyo y disponibilidad para hacer posible las actividades del laboratorio.

Agradezco a la Dra. Leticia Larios López y a coordinación de posgrado por su apoyo, comprensión y amabilidad en el seguimiento del plan de estudio de los estudiantes del programa de MTP generación 2018-2020, asimismo, a la C. Nancy Guadalupe Espinosa Pinales por su amabilidad y disposición en los trámites correspondientes.

Se agradece al laboratorio Nacional de Innovación y Desarrollo de Materiales Ligeros para la industria Automotriz (LANI-AUTO) a través del proyecto CONACYT No. 299092, por las facilidades otorgadas para la realización del presente trabajo.

Se agradece al Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos 2020 a través del CONACYT por la disponibilidad para el desarrollo de este trabajo en especial al Ing. Jesús Alfonso y al Dr. Uriel Sierra por la capacitación brindada en el manejo del equipo para pruebas de SEM.

Agradezco a mis amigos por el apoyo en especial a Yair, Diego, Pablo, Lyndon, Alan y compañeros de posgrado.

Agradezco a todo el personal del CIQA, a los amigos del voleibol, Basquetbol y Futbol.

Gracias por todo.

Resumen

En el presente trabajo se estudió el efecto de: el contenido de EPDM, tipo y contenido de agente entrecruzante (Trigonox 145-45B y peróxido de dicumilo, DCP) sobre la morfología y las propiedades físico-mecánicas de compuestos espumados a base de polietileno de baja densidad reciclado (LDPEr) como matriz polimérica, estableciendo un diseño de experimentos (DOE) 2^3 , es decir, 3 variables dos niveles. Primeramente, se evaluaron cada uno de los experimentos utilizando un reómetro RPA (por sus siglas en inglés, *rubber process analyzer*), donde se determinó el torque máximo (S'_{max}) asociado al entrecruzamiento donde ocurre el espumado de estos compuestos. Posteriormente, se analizaron los materiales por microscopia electrónica de barrido (SEM), donde se determinaron diversos parámetros morfológicos como el tamaño de celda promedio (TCP), densidad celular y espesor de pared. Después, mediante un análisis estadístico del DOE utilizando el programa Minitab tomando como variable de respuesta el TCP, se encontró que independientemente del tipo y contenido de agente entrecruzante, así como del contenido de EPDM, todos los materiales presentaron una reducción significativa de TCP, de hasta un 73%. Por ejemplo, al incorporar un 30% en peso de EPDM y un contenido de 1.0% en peso de T145, se obtuvo una reducción del 66% en TCP, alcanzando un valor de 132 μm . Del análisis de varianza (ANOVA) y el estudio de las gráficas de efectos principales y de interacciones generadas por Minitab se estableció una ecuación de regresión para predecir el TCP considerando los parámetros estudiados, donde para un TCP de 66 μm (según la ecuación), se requerirían contenidos de DCP y EPDM, de 1.5 y 20 % en peso, respectivamente. Esto se validó experimentalmente y se encontró que, a mayor contenido de peróxido, existen reacciones secundarias en la descomposición del DCP que compiten con la eficiencia del entrecruzamiento reduciendo así el % en gel de los compuestos espumados finales, demostrando que a mayor contenido de EPDM por encima de un 15% la variación en los parámetros morfológicos no es significativa, por lo que la ecuación de regresión no se ajustó al fenómeno estudiado, sin embargo, se escaló el proceso de espumado desde el RPA hasta moldeo por compresión observando que existe una reducción en TCP significativa en los compuestos moldeados de aproximadamente un 56%. Finalmente se determinó el

módulo de compresión (MC) de los compuestos espumados finales y se observó que el compuesto de referencia (B1.0DCP) obtuvo un MC de 1340 MPa, por su parte el compuesto seleccionado (D1.0E15) un MC de 79 MPa y el compuesto de validación (D1.5E20) un MC de 641 MPa, dichos valores se relacionaron con el espesor de pared de celda promedio (EPCP) obtenido, el cual fue de 50 μm , 7 μm y 25 μm respectivamente, además de correlacionarse con la morfológica que obtuvieron cada uno de ellos.

CONTENIDO

Índice de Figuras	i
Índice de Tablas	iv
Abreviaturas y simbología.....	vi
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES	2
2.1 Termoplásticos.....	2
2.2 Elastómeros	3
2.3 Agentes entrecruzantes.....	5
2.3.1 Peróxido de dicumilo	5
2.3.2 Trigonox 145-45B	8
2.4 Mecanismos de entrecruzamiento del LDPE y del EPDM.....	10
2.5. Agentes espumantes.....	13
2.5.1 Agentes espumantes físicos	13
2.5.2 Agentes espumantes químicos	13
2.5.3. Activadores.....	15
2.6 Espumas poliméricas	16
2.6.1 Clasificación de las espumas poliméricas	16
2.7 Etapas del proceso de espumado.....	18
2.7.1 Disolución del agente espumante	19
2.7.2 Nucleación celular.....	19
2.7.3 Crecimiento, engrosamiento, coalescencia y colapso de celdas	21
2.8 Métodos de procesamiento de espumas poliméricas	22
2.8.1 Espumado mediante procesos discontinuos	22
2.8.2 Espumado mediante procesos continuos	24
2.9 Estado del arte	25
3. DIRECTRICES DEL TRABAJO	28
3.1 Objetivo general.....	28
3.2 Objetivos particulares	28
3.3 Hipótesis	28
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	29
4.1 Materiales.....	29
4.2 Caracterización de materiales	29
4.2.1 Molienda del LDPE reciclado.	29
4.2.2 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	29
4.2.3 Medición del índice de fluidez.....	30

4.2.4 Caracterización de carbonatos de calcio.....	30
4.2.5 Análisis mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	31
4.2.6 Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC)	31
4.2.7 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	32
4.3 Diseño experimental (DOE).....	32
4.4 Formulación de los compuestos	33
4.4.1 Procesado de masterbatch mediante extrusión	33
4.4.2 Procesado de compuestos mediante molino de rodillos	35
4.4.3 Entrecruzamiento y espumado de los compuestos.	36
4.5 Caracterización morfológica de compuestos espumados del DOE y parámetros relacionados	37
4.5.1 Determinación del porcentaje en gel	37
4.5.2 Densidad celular	38
4.5.3 Densidad aparente	38
4.5.4 Densidad relativa.....	39
4.6 Procesado de los compuestos finales de acuerdo con el análisis del diseño experimental	39
4.6.1 Proceso de espumado mediante moldeo por compresión	40
4.6.2 Caracterización morfológica de compuestos espumados finales a macro escala.....	40
4.6.3 Caracterización fisicomecánica de compuestos espumados finales a macro escala	40
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
5.1 Caracterización de materia prima	41
5.3 Análisis Reológico	48
5.4 Espectros FTIR-ATR de compuestos espumados.....	51
5.5 Análisis morfológico mediante SEM de compuestos espumados del DOE	54
5.6 Relación de los parámetros morfológicos obtenidos del DOE.....	64
5.6.1 Validación del análisis estadístico del DOE mediante los parámetros morfológicos del compuesto espumado seleccionado.....	69
5.6.2 Análisis reológico de la validación.....	73
5.6.3 Análisis morfológico de la validación.....	74
5.6.4 Comparación morfológica de los compuestos espumados finales	77
5.7 Análisis físico-mecánico de los compuestos finales en base a los resultados del DOE establecido.....	79
5.7.1 Módulo de compresión	79
CONCLUSIONES.....	83

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura ramificada del polietileno de baja densidad.....	2
Figura 2. Representación de una red elastomérica reticulada [4].....	3
Figura 3. Estructura química del EPDM con ENB [6].	4
Figura 4. Estructura química del peróxido de dicumilo.	6
Figura 5. Estructura química del Trigonox 145-45B.	9
Figura 6. a) Espuma de poliuretano de celda abierta b) espuma de LDPE de celda cerrada obtenidas mediante SEM [20].	17
Figura 7. Idealización de una celda en 3D y sus componentes [23].....	18
Figura 8. Principales etapas del proceso de espumado en materiales poliméricos [23].	19
Figura 9. Nucleación de celdas y crecimiento en función de la energía libre [24].	21
Figura 10. Masterbatch o concentrados de los peróxidos.	34
Figura 11. Configuración de los husillos para el mezclado de los concentrados de peróxidos y aditivos.....	35
Figura 12. Molino de rodillos utilizado para procesar los compuestos.....	36
Figura 13. Laminados obtenidos de los compuestos procesados en el molino de rodillos.....	36
Figura 14. Termograma del LDPEr obtenido mediante TGA.....	42
Figura 15. Termograma del LDPEr obtenido mediante DSC.....	42
Figura 16. Termograma del EPDM obtenido mediante TGA.	43
Figura 17. Termograma del EPDM obtenido mediante DSC.....	43
Figura 18. Difractograma del carbonato de calcio sustraído del T145 y del Nevado.	45
Figura 19. Comparación del tamaño de partícula del CaCO ₃ sustraído del T145 (a) 5000x y b) 10000x de magnificación y del CaCO ₃ el Nevado c) 5000x y d) 10000x obtenidas mediante SEM.	46
Figura 20. Comparación de la distribución de tamaños de partícula de ambos carbonatos de calcio (T145 y el Nevado).	47
Figura 21. Reogramas de los compuestos entrecruzados con T145.....	48
Figura 22. Reogramas de los compuestos entrecruzados con DCP.	49

Figura 23. a) Espectros de los compuestos entrecruzados con T145 b) ampliación de la región 1750-1500 cm^{-1} atribuido a presencia de enlaces C=C c) ampliación de la región 1200-950 cm^{-1} atribuida a formación de enlaces C-C d) ampliación de la región 900-650 cm^{-1} y visualización de la banda 808 cm^{-1}	52
Figura 24. a) Espectros de los compuestos entrecruzados con DCP b) ampliación de la región 1750-1500 cm^{-1} atribuido a presencia de enlaces C=C c) ampliación de la región de 1200-950 cm^{-1} atribuido a formación de enlaces C-C d) ampliación de la región 900-650 cm^{-1} y visualización de la banda 808 cm^{-1}	53
Figura 25. a) Micrografía del compuesto de referencia B1.0T145 entrecruzado con T145 b) su DTC.....	55
Figura 26. a) Micrografía del compuesto T0.5E15 entrecruzado con T145 b) su DTC.....	56
Figura 27. a) Micrografía del compuesto T0.5E30 entrecruzado con T145 b) su DTC.....	56
Figura 28. a) Micrografía del compuesto T1.0E15 entrecruzado con T145 b) su DTC.....	57
Figura 29. a) Micrografía del compuesto T1.0E30 entrecruzado con T145 b) su DTC.....	58
Figura 30. a) Micrografía del compuesto referencia B1.0DCP entrecruzado con DCP b) su DTC.	59
Figura 31. a) Micrografía del compuesto D0.5E15 entrecruzado con DCP b) su DTC.....	60
Figura 32. a) Micrografía del compuesto D0.5E30 entrecruzado con DCP b) su DTC.....	61
Figura 33. a) Micrografía del compuesto D1.0E15 entrecruzado con DCP b) su DTC.....	61
Figura 34. a) Micrografía del compuesto D1.0E30 entrecruzado con DCP y b) su DTC.....	62
Figura 35. Efecto del contenido de EPDM, tipo y contenido de agente entrecruzante sobre el TCP de todos los compuestos espumados.....	63
Figura 36. Efecto del contenido de EPDM sobre la densidad-TCP de los compuestos entrecruzados con T145.	65
Figura 37. Efecto del contenido del EPDM sobre la densidad-TCP de los compuestos espumados con DCP.	66

Figura 38. Efecto del contenido de EPDM sobre a) % en gel, b) TCP (μm), c) densidad celular ($\text{células}/\text{cm}^3$) y d) relación de expansión en volumen (VER).....	69
Figura 39. Gráfico de efectos principales del TCP.	70
Figura 40. Gráfico de interacciones para el TCP.....	70
Figura 41. Representación gráfica en 3D del efecto del % en peso de A.E y % en peso de EPDM sobre el TCP de los compuestos entrecruzados con T145.	71
Figura 42. Representación gráfica en 3D del efecto del % en peso de A.E. y % en peso de EPDM sobre el TCP de los compuestos entrecruzados con DCP.....	72
Figura 43. a) Conversión del grado de entrecruzamiento b) torque vs tiempo de la validación (compuesto D1.5E20) mediante reometría RPA.	74
Figura 44. a) Micrografía del compuesto D1.5E20 espumado mediante reometría RPA b) DTC.	75
Figura 45. a) Micrografía del compuesto D1.5E20 espumado por moldeo por compresión b) DTC.	76
Figura 46. Comparación de resultados morfológicos de compuestos espumados finales mediante moldeo por compresión: efecto del % en peso de EPDM sobre densidad celular, % en gel, densidad y el TCP.	78
Figura 47. Compuestos espumados finales mediante moldeo por compresión con su respectiva micrografía y distribución de tamaño celular: a) B1.0DCP, b) D1.0E15 y c) D1.5E20.....	79
Figura 48. Efecto del % en peso de EPDM sobre el módulo de compresión de compuestos espumados finales.	81
Figura 49. Gráfica de esfuerzo-deformación de compuestos espumados finales.	82

Índice de Tablas

Tabla 1. Clasificación reciente de las espumas poliméricas.	17
Tabla 2. Diseño experimental 2^3 establecido.	33
Tabla 3. Compuestos de referencia del T145 y DCP sin EPDM.	33
Tabla 4. Formulaciones para masterbatch de peróxidos y aditivos.	34
Tabla 5. Formulación por cada 500 gramos de mezcla para cada compuesto. ...	35
Tabla 6. Caracterizaciones de los polímeros empleados.	41
Tabla 7. Porcentajes en peso del CaCO_3 sustraído del T145.	44
Tabla 8. Comparación de patrones de DXR del carbonato de calcio reportados en la literatura, el Nevado y el sustraído del T145.	45
Tabla 9. Valores de torques S'_{\min} y S'_{\max} de los compuestos entrecruzados con T145 y DCP y de los compuestos de referencia.	50
Tabla 10. Resultados obtenidos del porcentaje en gel, el EPCP y el TCP de los compuestos entrecruzados con T145.	59
Tabla 11. Resultados obtenidos del porcentaje en gel, el EPCP y el TCP de los compuestos entrecruzados con DCP.	62
Tabla 12. Densidades de los compuestos entrecruzados y espumados con T145.	64
Tabla 13. Densidades de los compuestos entrecruzados con DCP.	66
Tabla 14. Valores de configuración para obtener un TCP de 66 μm	72
Tabla 15. Compuesto considerado para obtener un menor tamaño de celda.	73
Tabla 16. Resultados morfológicos de la validación espumada mediante reometría.	75
Tabla 17. Resultados morfológicos de la validación mediante moldeo por compresión.	76
Tabla 18. Valores del módulo de compresión (MC) de los compuestos espumados seleccionados.	80
Tabla 19. Comparación del % en gel de los compuestos espumados finales por reometría RPA y mediante moldeo por compresión con su respectivo TCP.	81

Índice de Esquemas

Esquema 1. Ruptura homolítica del peróxido de dicumilo, formación de radicales cumiloxi y escisión beta para producir acetofenona y un radical metilo [12].	7
Esquema 2. Descomposición heterolítica del peróxido de dicumilo [12].	8
Esquema 3. Descomposición térmica y reacciones secundarias del Trigonox 145-45B [14].	9
Esquema 4. Etapas del mecanismo de entrecruzamiento del EPDM con DCP [15].	10
Esquema 5. Mecanismo de entrecruzamiento del LDPE con peróxido de dicumilo [16].	10
Esquema 6. Mecanismo completo del entrecruzamiento del EPDM con DCP [15].	12
Esquema 7. Posibles reacciones secundarias en la descomposición de la ADCA [20].	15

Abreviaturas y simbología

A.E.: Agente entrecruzante
TGA: Análisis termogravimétrico
ADCA: Azodicarbonamida
CaCO₃: Carbonato de calcio
DSC: Calorimetría diferencial de barrido
XRD: Difracción de rayos X
DOE: Diseño de experimentos
DTP: Distribución de tamaño de partícula
CO₂: Dióxido de carbono
DTC: Distribución de tamaño de celda
FTIR: Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier
EPCP: Espesor de pared celular promedio
MFI: Índice de fluidez
SEM: Microscopia electrónica de barrido
EPDM: Monómero etileno propileno dieno
MC: Módulo de compresión
ZnO: Óxido de zinc
LDPEr: Polietileno de baja densidad reciclado
DCP: Peróxido de dicumilo
ATR: Reflectancia total atenuada
VER: Relación de expansión en volumen
TCP: Tamaño de celda promedio
T_g: Temperatura de transición vítrea
T_m: Temperatura de fusión
T145: Trigonox 145-45B
Tdes: Temperatura de descomposición
CNT: Teoría de nucleación clásica
S'min: Torque mínimo
S'max: Torque máximo
DTBPHY: 2,5-dimetil-2,5-di(ter-butilperoxido) 3-hexino
ENB: 5- etilideno 2-norborneno

1. INTRODUCCIÓN

En el campo de los polímeros existe una diversidad de compuestos poliméricos que siendo estrictos son costosos y en algunos casos requieren de un elevado consumo inicial de materia prima. En este sentido las espumas poliméricas además de ahorrar en el consumo de insumos, de sus propiedades únicas en relación con su bajo peso, pueden alcanzar excelentes propiedades mecánicas, térmicas, acústicas, químicas y físicas [1].

Las primeras espumas poliméricas fueron en los años 30's a partir de poliuretano y poliestireno expandido y conforme han pasado los años, los avances científicos en cuanto al espumado de materiales poliméricos ha incrementado en mayor medida, de tal manera que se requiere optimizar los procesos de espumado y así conseguir estructuras celulares con un menor tamaño de celda por debajo de los 100 μm ; llamados comúnmente espumas microcelulares. La diferencia principal de las espumas convencionales y las espumas microcelulares, además de su tamaño celular; es la obtención de mejores propiedades mecánicas [1].

Algunos trabajos que se han realizado sobre el espumado de polímeros son a partir principalmente de termoplásticos; sin embargo, otra ventaja de desarrollar estos materiales es que se pueden seleccionar diferentes polímeros. Algunos de los factores que inciden en la producción de las espumas poliméricas son: agente entrecruzante, agente espumante, tipo y cantidad de estos agentes, temperatura, tiempo, presión, mezclado, tipo de molde, entre otros.

En este sentido, se propuso desarrollar compuestos espumados microcelulares a base de LDPE/EPDM y estudiar el efecto del tipo de agente entrecruzante, así como el efecto del contenido de hule EPDM en los compuestos espumados finales, con la alternativa de utilizar LDPE reciclado postindustrial, ya que en la industria polimérica se generan grandes cantidades de residuos plásticos que comúnmente no tienen un fin adecuado, por lo que hoy en día es imperativo contribuir reduciendo el impacto ambiental que generan los residuos de LDPE.

2. ANTECEDENTES

2.1 Termoplásticos

Los polímeros termoplásticos se consideran materiales semicristalinos que después de alcanzar su temperatura de transición vítrea o la temperatura de fusión se ablandan y adoptan un estado viscoso, seguido de su posterior transformación en sólidos vítreos o semicristalinos después del proceso de enfriamiento.

Las estructuras químicas de los materiales termoplásticos están constituidas de largas cadenas producidas al unir pequeñas moléculas (monómeros) mediante enlaces covalentes, y por lo regular se comportan de manera plástica y dúctil. Los polímeros termoplásticos se caracterizan por su forma de ablandarse al exponerse a temperaturas altas y presentan un flujo viscoso, estos polímeros se pueden reciclar con facilidad. Algunos de los polímeros termoplásticos son: polietileno (PE), polipropileno (PP), policarbonato (PC), policloruro de vinilo (PVC), copolímeros de etileno vinil acetato, entre otros. Entre ellos destaca el polietileno de baja densidad o LDPE (por sus siglas en inglés *Low density polyethylene*), polímero que se produce por el mecanismo de polimerización por adición a presiones muy altas (1-3 atmósferas) conformado por unidades repetidas de etileno y ramificaciones de este mismo monómero [2]. En la Figura 1 se presenta la estructura ramificada del LDPE.



Figura 1. Estructura ramificada del polietileno de baja densidad.

El LDPE cuenta con una temperatura de transición vítrea (T_g) entre -133 a -103 °C y una temperatura de fusión (T_m) entre 105 a 115 °C. Algunas características de este polímero se enlistan a continuación [2,3]:

Alta resistencia al impacto

Resistencia química a ciertos solventes.

Resistencia térmica.

Procesado mediante extrusión e inyección.

Mayor flexibilidad en comparación con el polietileno de alta densidad (HDPE).

Nula toxicidad, químicamente inerte y translúcido.

Alta temperatura de ignición (340 a 343 °C).

2.2 Elastómeros

Los elastómeros son polímeros amorfos con una estructura reticulada que se caracterizan por su gran capacidad de deformación asociado a una gran capacidad de recuperación completa al retirar el esfuerzo aplicado, presentan un módulo de Young bajo y una resistencia a la tensión alta en comparación con los termoplásticos. En la Figura 2 se muestra una representación de una red elastomérica reticulada, en donde los enlaces entrecruzados son generalmente enlaces químicos covalentes [4].

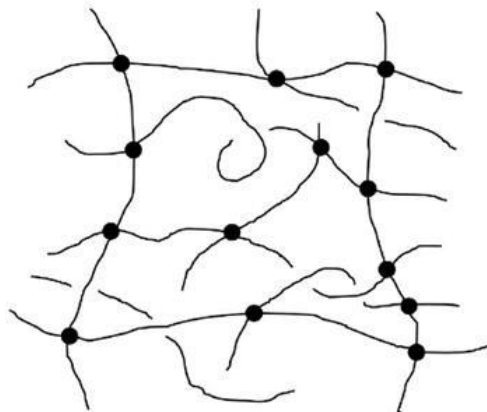


Figura 2. Representación de una red elastomérica reticulada [4].

Las estructuras químicas de los elastómeros se consideran parcialmente entrecruzadas o reticuladas, su temperatura de transición vítrea (T_g) oscila por debajo de los 0°C , la T_g permite conocer el comportamiento vítreo-elástico de los polímeros, es decir, que, por debajo de su T_g , se comportan como un material rígido y si están por encima de su T_g , se comportan como material viscoelástico. Estos materiales al ser entrecruzados son llamados hules e incluso se consideran como un material termofijo, son relativamente suaves y deformables, sus principales aplicaciones son: en sellos, adhesivos y piezas flexibles moldeadas [4].

El EPDM es el elastómero de mayor crecimiento en producción entre los hules sintéticos, desde su introducción en el año 1963 es el hule más utilizado que no se emplea en la fabricación de llantas, generalmente esto es debido a su excelente resistencia al ozono en comparación con el hule natural y sus homólogos sintéticos (hule polibutadieno, BR, y hule estireno butadieno, SBR). Además de su resistencia excepcional al oxígeno y ozono, presenta poca absorción de humedad, excelente resistencia a la intemperie y productos químicos, buena deformación por compresión, muy buena resistencia a la fatiga dinámica, exhibiendo una alta habilidad para el entrecruzamiento, resistencia a la radiación, resistencia térmica, resistencia al impacto, alta flexibilidad y buenas propiedades de amortiguación dinámica [5].

Es importante mencionar que los monómeros de dieno con el mejor rendimiento en producción y entrecruzamiento o vulcanización en relación costo para el EPDM son el 5-etilideno-2-norborneno (ENB), seguido del dicitropentadieno (DCPD) [6]. En la Figura 3 se muestra la estructura química del EPDM con ENB.

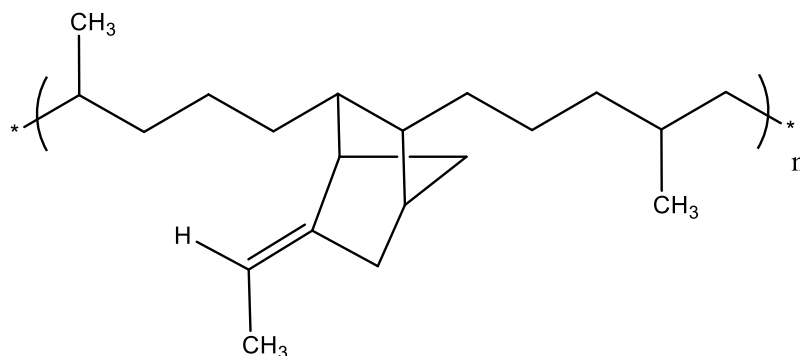


Figura 3. Estructura química del EPDM con ENB [6].

2.3 Agentes entrecruzantes

El agente entrecruzante es sin duda una pieza clave en la reticulación o entrecruzamiento de los elastómeros y algunos polímeros. El látex o hule natural, el poliuretano, las siliconas, el polibutadieno, el EPDM, entre otros, son ejemplos de polímeros que han sido entrecruzados para formar una red polimérica más compacta alcanzado en algunos casos las propiedades mecánicas de los termofijos.

La diferencia de un sistema vulcanizado y uno llevado a cabo por entrecruzamiento radica en que en un sistema vulcanizado comúnmente se utiliza azufre como ingrediente principal para llevar a cabo el entrecruzamiento, además de otros ingredientes como son: ácido esteárico, óxido de zinc, óxido de calcio, por otro lado, en una reacción de entrecruzamiento generalmente se emplean peróxidos, entre los que destacan: el peróxido de dicumilo (DCP), el peróxido de benzoílo (BP) y el 2.5-dimetil-2.5-di-(terc-butilperóxido) 3-hexano (DTBPHY), entre otros.

Por otro lado, se ha estudiado ampliamente el entrecruzamiento de poliolefinas utilizando peróxidos, que, a pesar de no tener una alta resistencia en fundido, ni las propiedades intrínsecas de un elastómero, se ha logrado un mayor entrecruzamiento a partir de promotores de entrecruzamiento, ftalato de dialilo (DALP), Cianurato de trialilo (TAC, 2,4,6-trialiloxil-1,3,5-triazina), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA) [7,8].

2.3.1 Peróxido de dicumilo

Un parámetro importante de los peróxidos es el tiempo de vida media, el cual indica el tiempo que se ha consumido la mitad de la concentración inicial del peróxido a cierta temperatura, o bien, la temperatura de descomposición, además de la temperatura de procesamiento. Por ejemplo, el conocer la temperatura de procesamiento del DCP permite establecer un margen de procesado o formulación en los equipos para evitar reacciones prematuras, generalmente esta debe ser menor a 120 °C y la temperatura de descomposición o de entrecruzamiento mayor

a 150 °C [9] [10]. En la Figura 4 se observa la estructura química del peróxido de dicumilo.

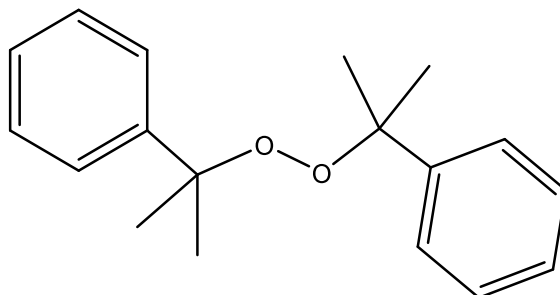


Figura 4. Estructura química del peróxido de dicumilo.

Para entender la función del peróxido de dicumilo en el entrecruzamiento se han reportado algunos trabajos, por ejemplo, el de L.D. Loan y colaboradores quienes estudiaron el mecanismo de reacción del entrecruzamiento de dienos presentes en hules con peróxido de dicumilo [11]. Ellos describieron cuatro posibles etapas presentes, la descomposición del peróxido, abstracción del átomo de hidrógeno, propagación o entrecruzamiento y las reacciones de transferencia del hidrógeno. A continuación, se describen dichas etapas:

Etapa 1: La descomposición del peróxido, consiste en tres etapas, en primer lugar, se genera la ruptura homolítica en presencia de temperatura, en segundo lugar, se generan dos radicales libres llamados cumiloxi y por último se genera como producto alcohol dimetilbencílico o acetofenona más un radical metilo (Ver Esquema 1).

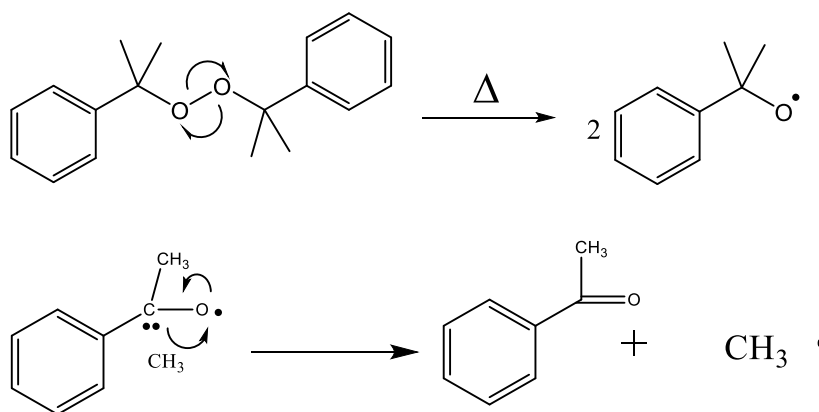
Etapa 2: La abstracción del átomo de hidrógeno del grupo alílico en el hule o la adición de radicales libres de peróxido a los dobles enlaces producen radicales poliméricos reactivos.

Etapa 3: La unión de dos radicales poliméricos forman la red de entrecruzamiento.

Etapa 4: Las reacciones de propagación son interrumpidas mediante reacciones de transferencia del átomo de hidrógeno.

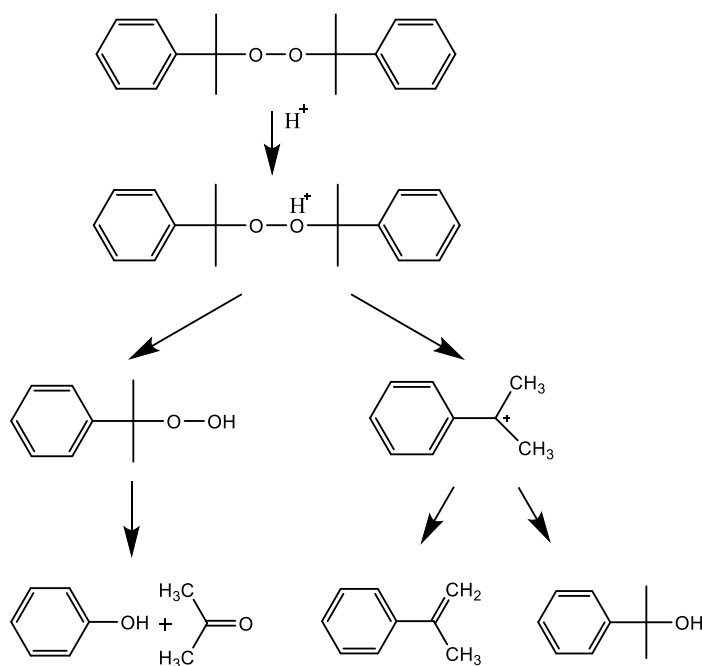
Por otro lado, en la descomposición del peróxido, están presentes reacciones secundarias que fueron descritas por B. Salazar y colaboradores (ver Esquema 1 y 2) [12]. Estas investigaciones darán una pauta importante para establecer las

correlaciones entre el peróxido y los polímeros utilizados, por otra parte, hay trabajos recientes sobre el mecanismo de entrecruzamiento del EPDM con DCP que se mencionarán más adelante.



Esquema 1. Ruptura homolítica del peróxido de dicumilo, formación de radicales cumiloxi y escisión beta para producir acetofenona y un radical metilo [12].

Las reacciones presentes del peróxido de dicumilo en el entrecruzamiento se consideran complejas, debido a varias reacciones secundarias que se generan y compiten en dicho mecanismo de reticulación. Además, se puede generar una descomposición heterolítica en donde se obtienen radicales cumiloxi, los cuales pueden reaccionar mediante la adición de un doble enlace o a partir de la abstracción de un hidrogeno alílico. En el Esquema 2 se muestra la descomposición heterolítica del peróxido de dicumilo [12].



Esquema 2. Descomposición heterolítica del peróxido de dicumilo [12].

2.3.2 Trigonox 145-45B

El Trigonox 145-45B (T145), es un peróxido de estructura lineal (ver Figura 5), su característica principal es su alta resistencia a la descomposición térmica atribuida al triple enlace que presenta en el centro de su estructura química [13]. La temperatura de procesamiento es de 145°C y la temperatura de descomposición o entrecruzamiento del T145 es de 185°C [13].

En el Esquema 3 se muestra el mecanismo de descomposición térmica y reacciones secundarias del T145, una vez alcanzada dicha temperatura el Trigonox genera 4 radicales libres, 2 radicales terbutil y 1 radical 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi) hexino-3, los cuales abstraerán el hidrogeno más reactivo o lábil de las cadenas poliméricas para generar ter-butanol, 2,5-dimetil-2,5-dihidroxi hexino-3, y, por otra parte, también puede presentarse la abstracción del hidrogeno beta del ter-butil, en donde se producirá acetona y metano [14].

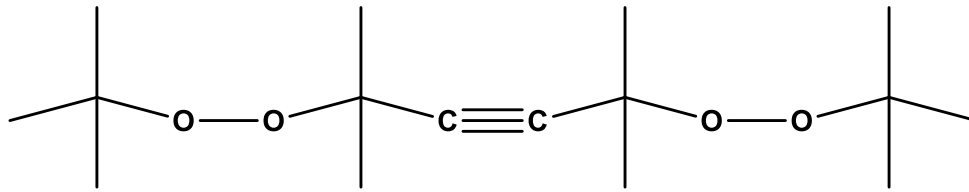
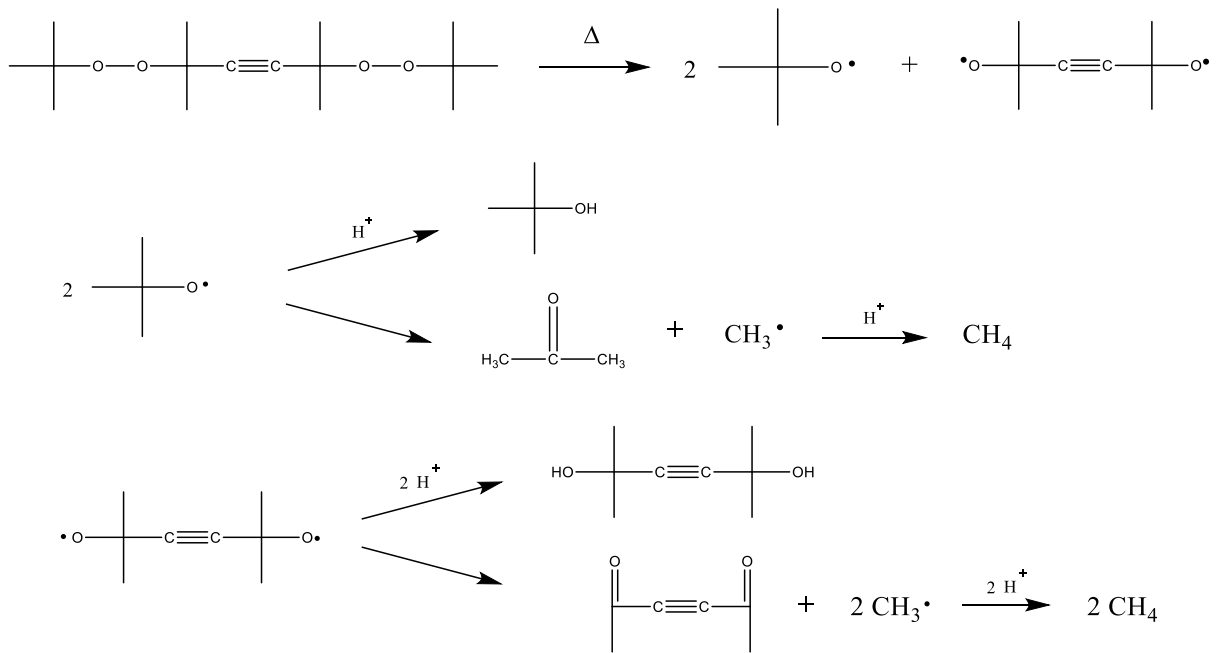


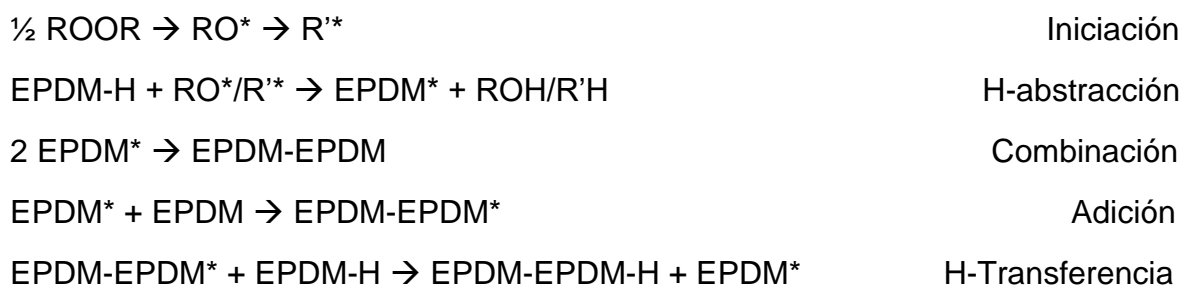
Figura 5. Estructura química del Trigonox 145-45B.



Esquema 3. Descomposición térmica y reacciones secundarias del Trigonox 145-45B [14].

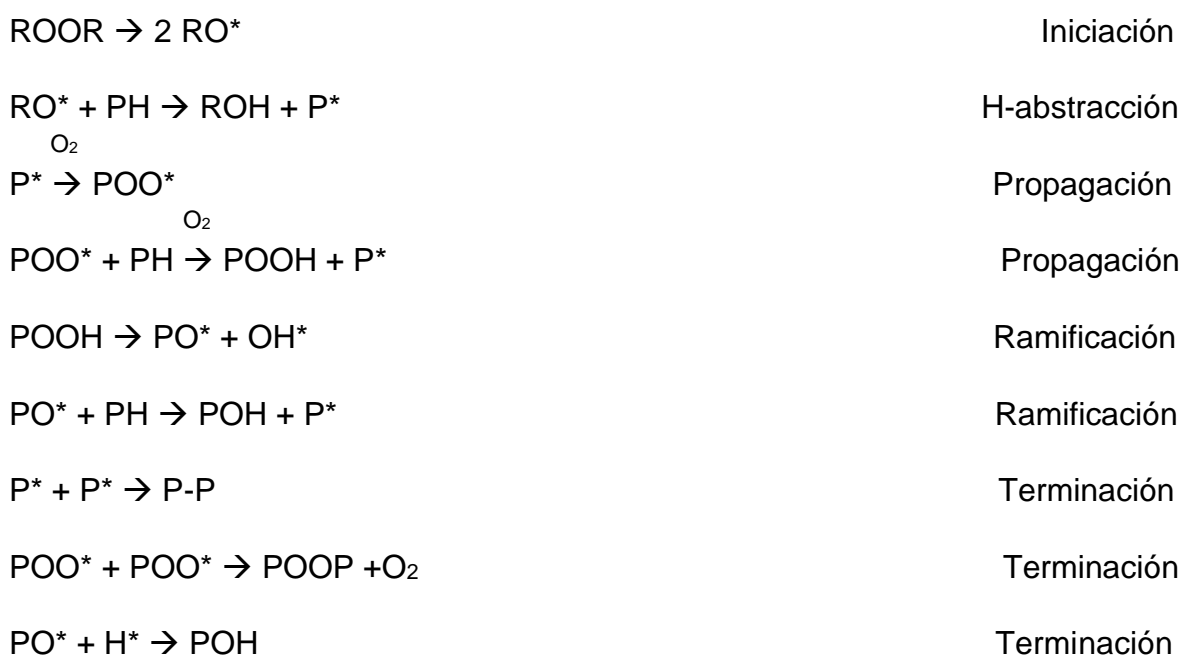
2.4 Mecanismos de entrecruzamiento del LDPE y del EPDM

Antes de realizar las pruebas en el reómetro RPA, se consideró estudiar los mecanismos de entrecruzamiento del EPDM y del LDPE con DCP, los cuales ya han sido reportados en la literatura [15,16]. En el Esquema 4 se muestra de manera general las etapas del mecanismo de entrecruzamiento del EPDM con DCP.



Esquema 4. Etapas del mecanismo de entrecruzamiento del EPDM con DCP [15].

Por otra parte, en el Esquema 5 se muestra el mecanismo de entrecruzamiento del LDPE con peróxido de dicumilo que fue descrito por D.D. Kale y colaboradores [16]. En el que destacan 5 etapas presentes para la formación de entrecruzamiento a partir de la cadena principal del LDPE.

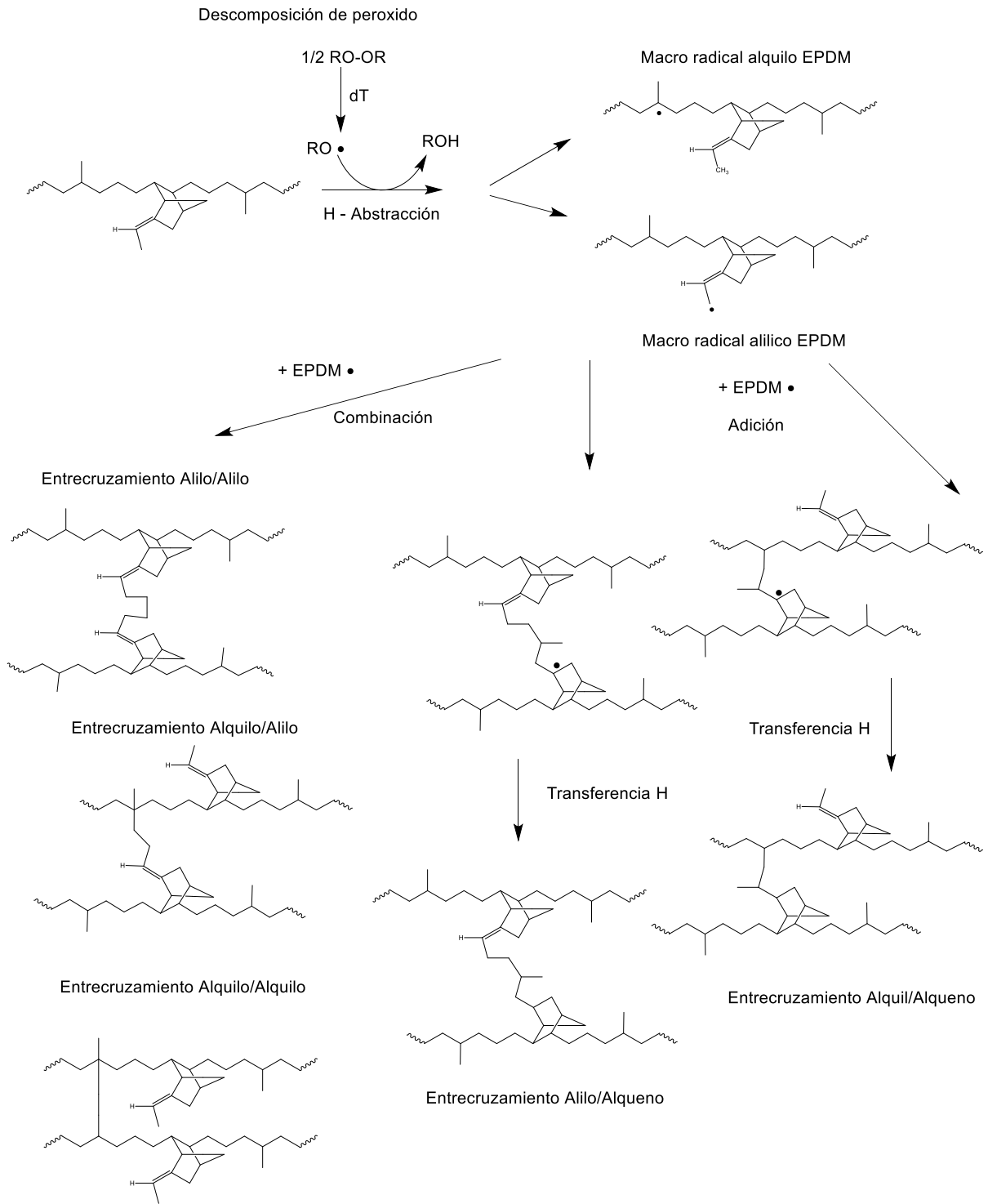


Esquema 5. Mecanismo de entrecruzamiento del LDPE con peróxido de dicumilo [16].

En base a los mecanismos de entrecruzamiento, se puede decir que al mezclar el LDPE con el hule EPDM habría distintas alternativas de formar una red de entrecruzamiento; a partir de grupos alquilo (del LDPE y EPDM), del propileno (EPDM), y del grupo alílico del dieno ENB del EPDM.

La abstracción del hidrógeno a partir de los radicales libres provenientes de la descomposición térmica de los peróxidos, es la etapa más sustancial en la reacción de entrecruzamiento, ya que a partir de dicha abstracción se generan los macro radicales EPDM y macro radicales de etilenos del LDPE como lo muestra el Esquema 5 y 6. Otro factor importante a considerar es la reactividad del sitio o grupo en donde se encuentre el átomo de hidrógeno, por ejemplo, el orden de reactividad es mayor para $C=C-CH > CH > CH_2$, y la energía de ruptura del enlace es de 88, 91 y 97 Kcal/mol respectivamente [15,17], es decir, que el grupo alílico de la insaturación del EPDM es más reactivo o lábil, que los grupos alquilo, sin embargo, este último se encuentra en mayor cantidad y favorecerá el entrecruzamiento [15,17].

Un estudio reciente realizado por M. Van Duin y colaboradores mencionan que la abstracción del hidrógeno del EPDM se da principalmente a partir del CH y CH_2 de la cadena principal del terpolímero y comprobaron que la abstracción del hidrógeno alílico del dieno no es un factor importante en la eficiencia del entrecruzamiento [15,17]. En el Esquema 6 se muestra el mecanismo completo del entrecruzamiento del EPDM con DCP. Además, el ENB es un dieno con insaturaciones internas las cuales presentan mayor grado de impedimento estérico y menor grado de entrecruzamiento en comparación con los dienos análogos y utilizados en el EPDM, por ejemplo, el vinil norborneno (VNB), que presenta una estructura con insaturación terminal [17].



Esquema 6. Mecanismo completo del entrecruzamiento del EPDM con DCP [15].

2.5. Agentes espumantes

Los agentes espumantes son sustancias químicas que en condiciones adecuadas de tiempo y temperatura dan lugar a la formación de estructuras celulares o microcelulares en los materiales poliméricos [18]. Estos se clasifican en dos categorías, agentes espumantes físicos y químicos, ambos juegan un papel muy importante en las propiedades finales de una espuma polimérica. Cabe mencionar que son un factor importante y dominante en el control de la densidad, además determinantes en la morfología microcelular o celular (celda abierta o cerrada), la cual define sus propiedades y aplicaciones [18].

2.5.1 Agentes espumantes físicos

Los agentes espumantes físicos son líquidos de bajo punto de ebullición o gases necesarios para expandir el polímero al sufrir un cambio de estado o al producirse un cambio en la solubilidad del sistema gas/polímero. Los más comunes son el dióxido de carbono supercrítico o el nitrógeno molecular.

Cuando se trata de elegir un agente espumante se deben considerar algunos criterios como la solubilidad óptima en el polímero [19]. Cuando un polímero o fase continua se satura con un gas en estado supercrítico y es despresurizado rápidamente, queda super saturado, de tal manera que las celdas nuclean y crecen hasta que el polímero se enfría nuevamente [19]. Este fenómeno se utiliza para fabricar espumas microcelulares que se caracterizan por tener tamaños celulares entre 10-100 μm , y densidades celulares mayores a 10^8 células/ cm^3 [20].

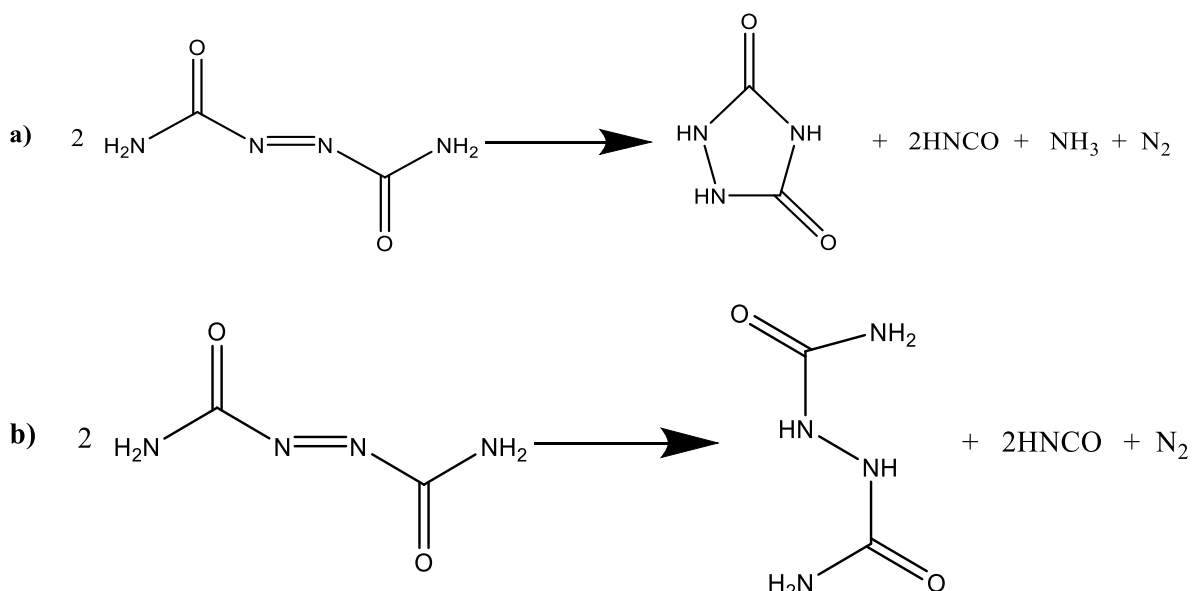
2.5.2 Agentes espumantes químicos

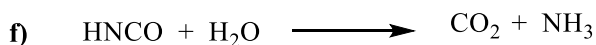
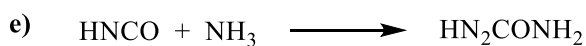
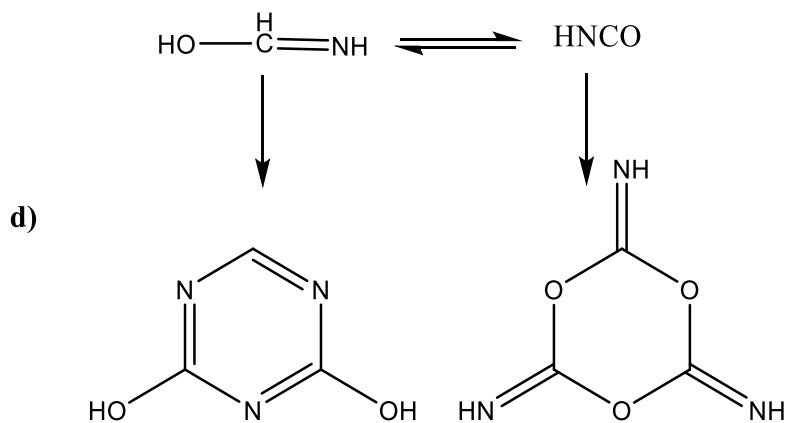
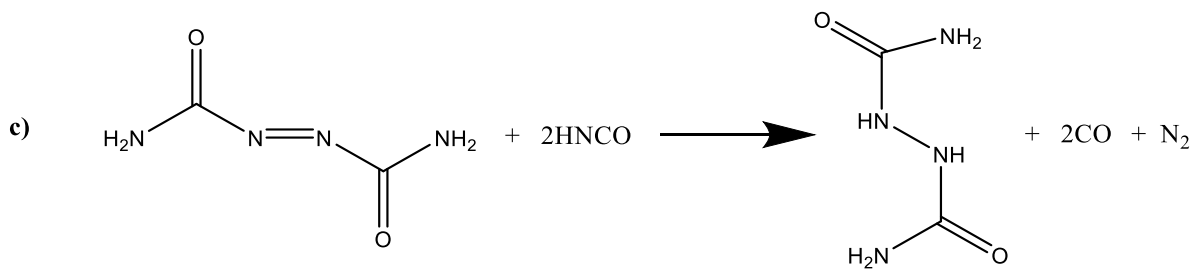
Los agentes espumantes químicos se pueden clasificar a su vez en agentes espumantes químicos endotérmicos y agentes espumantes químicos exotérmicos. El emplear este tipo de agentes espumantes tiene dos grandes ventajas que favorecen el proceso de espumado, primero, son fáciles de mezclar en el material

y segundo, son factibles de procesar en equipos convencionales de procesamiento de polímeros [21].

Los agentes espumantes químicos endotérmicos absorben calor durante la descomposición, se utilizan en procesos donde es necesario disminuir calor al polímero fundido. El bicarbonato de sodio (NaHCO_3) que se descompone liberando CO_2 y vapor de agua es el ejemplo más común.

Los agentes espumantes químicos exotérmicos liberan calor durante su descomposición, se consideran dichas reacciones auto catalíticas, y a su vez se descomponen muy rápido y en un rango de temperaturas muy estrecho [21]. El agente espumante exotérmico más utilizado es la Azodicarbonamida (ADCA) [21]. Es un polvo de color amarillo que descompone entre 200 y 220°C produciendo una gran cantidad de gas (entre 240 y 270 cm^3/g). Al descomponerse, la ADCA genera principalmente nitrógeno molecular, N_2 (alrededor de un 65%), ácido ciánico, HNCO , y cantidades menores de CO , CO_2 o NH_3 , además de un residuo sólido que sirve como agente nucleante para la formación de células; el urazol, NHCONHCONH [22]. Es importante conocer lo que sucede al incorporar el agente espumante en el sistema, por lo que en el Esquema 7 se presenta las posibles reacciones secundarias durante la descomposición de la ADCA.





Esquema 7. Posibles reacciones secundarias en la descomposición de la ADCA [20].

2.5.3. Activadores

En este apartado se describen los activadores más conocidos en los procesos de vulcanizado, su función principal es aumentar aún más la acción de los aceleradores, cambiando la velocidad de las reacciones de vulcanización o entrecruzamiento. En este tipo de sistemas es común que los activadores se mezclen con ácidos grasos favoreciendo los sitios o el aumento de enlaces para llevar a cabo la vulcanización. El activador más conocido en la vulcanización con azufre es el óxido de zinc [6].

Asimismo, los activadores se pueden clasificar como orgánicos e inorgánicos. Los activadores orgánicos más utilizados son: a partir de ácidos, por ejemplo, el ácido esteárico, algunas aminas o sus derivados, por otra parte, los activadores

inorgánicos pueden ser a partir de óxidos metálicos: zinc, plomo, magnesio, carbonatos, entre otros.

En el entrecruzamiento de hules a partir de peróxidos por lo regular solamente se utilizan activadores sin ningún tipo de acelerador o ácidos grasos, debido a que el sistema difiere en gran medida en cuanto a la temperatura de descomposición de los peróxidos o el tipo de hule a entrecruzar, en este trabajo se utilizará el ZnO como activador principal, el cual además de contribuir en las reacciones de entrecruzamiento, funge como reductor de la temperatura de descomposición de la azodicarbonamida, y en su defecto el proceso de espumado del material [6].

2.6 Espumas poliméricas

Una espuma polimérica celular, microcelular o nanocelular, consta de una estructura de dos fases, en donde, una fase es generada por el agente espumante físico o químico y se encuentra dispersa a lo largo de una fase continua sólida [18].

El desarrollo de espumas poliméricas comenzó en la década de 1930, siendo las espumas de poliestireno con un tamaño de celda superior a 100 μm la primera espuma patentada en 1931. Uno de los principales motivos por el cual surgieron las espumas poliméricas, fue la reducción de la densidad del material (disminuir la cantidad de polímero) sin comprometer sus propiedades, con la consecuente reducción en el costo. Desde entonces, las espumas poliméricas en comparación con otros polímeros no espumados han encontrado variadas aplicaciones, tanto en la industria automotriz, aeronáutica, embalaje y construcción, debido a su ligero peso, baja conductividad térmica y alta disipación de energía de impacto [19].

2.6.1 Clasificación de las espumas poliméricas

La clasificación más reciente de las espumas poliméricas (Ver Tabla 1) es de acuerdo con su estructura celular, rigidez de la pared, relación de expansión de volumen y tamaño de celda, las cuales se describen a continuación cada una de ellas.

Tabla 1. Clasificación reciente de las espumas poliméricas.

Estructura celular	Hace referencia a si se tiene la estructura de celda cerrada o abierta
Rigidez de la pared	Hace referencia a las paredes de las celdas si son flexibles o rígidas
Relación de expansión en volumen (VER)	Clasificación en base a su densidad: alta densidad (si VER < 4), densidad media (Si VER esta entre 4-10) y baja densidad (si VER > 50).
Tamaño de celda	-Espumas celulares >100 μm -Espumas microcelulares entre 100-10 μm -Espumas nanocelulares < 1 μm
Densidad relativa (g/cm^3)	Baja densidad ρ relativa < 0.3 Densidad media $0.3 < \rho$ relativa < 0.6 Alta densidad ρ relativa > 0.6

Como se mencionó anteriormente, la estructura celular de las espumas poliméricas se puede encontrar con estructura de celda abierta, en donde el gas puede circular libremente entre las celdas ya que están interconectadas, o de estructura de celda cerrada, en las cuales el gas está ocluido en el interior de estas [19]. En la Figura 6a se muestra espuma de poliuretano de celda abierta y en la Figura 6b una espuma de LDPE de celda cerrada obtenidas mediante SEM.

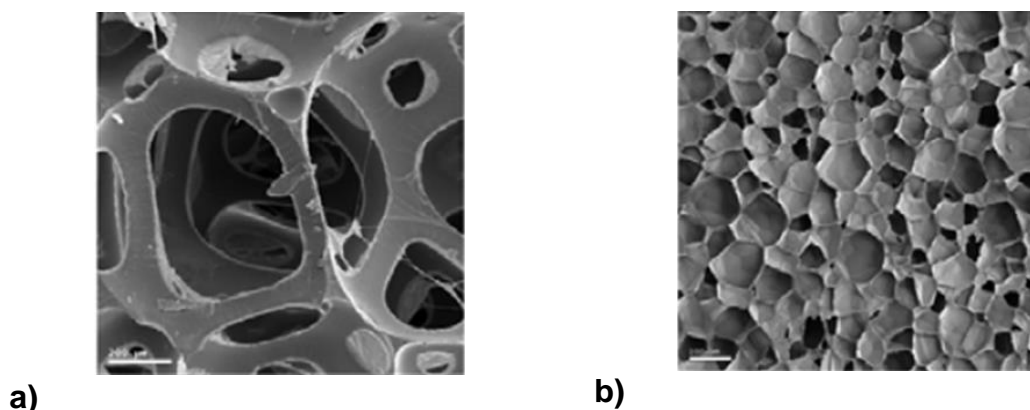


Figura 6. a) Espuma de poliuretano de celda abierta b) espuma de LDPE de celda cerrada obtenidas mediante SEM [20].

En cuanto a la rigidez de la pared, esta dependerá del tipo de polímero empleado, condiciones del proceso de espumado y cantidad o concentración utilizada de agente de espumado químico o físico [21,22]. En la Figura 7 se muestra una idealización de una celda en 3D y sus diferentes partes por la que está conformada.

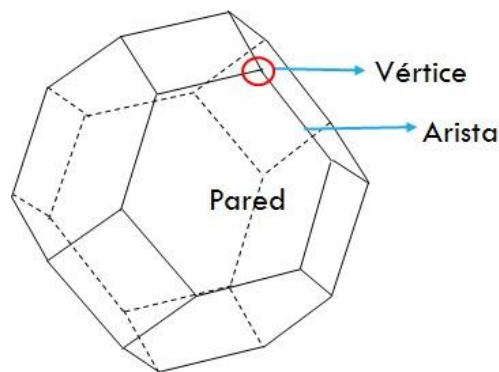


Figura 7. Idealización de una celda en 3D y sus componentes [23].

A finales del siglo XX los avances en el procesamiento de espumas han llevado a una clasificación más reciente, en base a su tamaño de celda como: espumas de células finas ($>100 \mu\text{m}$), espumas microcelulares ($< 100 \mu\text{m}$ y densidad celular $> 10^7$ células/ cm^3) y espumas nanocelulares con un tamaño de celda promedio inferior a $1 \mu\text{m}$ y densidades celulares mayores a 10^{15} celdas/ cm^3 . Sin embargo, estas clasificaciones no pueden especificar el rango de densidad de la espuma o la relación de expansión que se debe cumplir [23]. Por otra parte, la relación de expansión de volumen (VER) es el inverso de la densidad relativa, en otras palabras, es el número de veces que se ha expandido en volumen el material sólido para formar el material celular.

2.7 Etapas del proceso de espumado

Para conocer a detalle el proceso de espumado, es necesario adentrarse a la teoría clásica de nucleación (CNT) y las principales etapas físicas para llevar a cabo la formación de espumas poliméricas, entre ellas se encuentran:

- Disolución del agente espumante.

- Nucleación de celdas.
- Crecimiento de celdas.
- Coalescencia y colapso de celdas.
- Estabilización de la estructura celular.

Las principales etapas para la generación de las espumas poliméricas son la nucleación y crecimiento de celdas [23]. En la Figura 8 se presentan las principales etapas del proceso de espumado en materiales poliméricos.

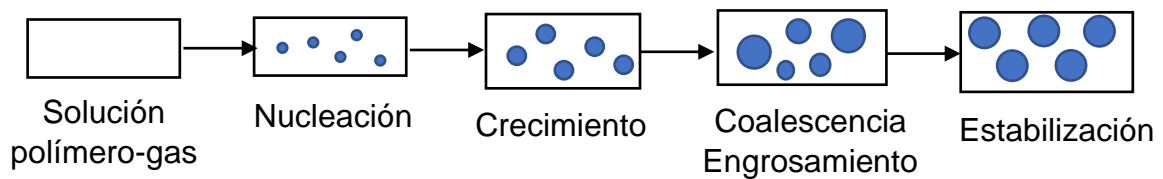


Figura 8. Principales etapas del proceso de espumado en materiales poliméricos [23].

2.7.1 Disolución del agente espumante

En esta primera etapa, para que se logre la nucleación celular es necesario disolver primeramente un agente espumante o agente de soplado (BA) en una matriz polimérica o fase continua, asimismo, llevar a cabo el mezclado o formulación de los demás reactivos. Recordando que es importante el mezclado distributivo como dispersivo en esta etapa para que haya una homogenización completa.

2.7.2 Nucleación celular

La teoría clásica de la nucleación es la teoría empírica más utilizada para describir los mecanismos de la nucleación y el crecimiento de celdas en espumas poliméricas. Si las celdas se generan a partir de una única fase homogénea que no contiene impurezas ni suciedad, el proceso se denomina nucleación homogénea. Si hay partículas pequeñas o fases en el líquido, estas ayudan a la formación de

las celdas, el proceso se denomina nucleación heterogénea, ya que la nucleación tuvo lugar en una interfaz sólida-líquida o líquida-líquida [24].

2.7.2.a Nucleación celular heterogénea

La nucleación heterogénea no se produce de manera espontánea, sino que se desencadena por la presencia de aditivos, que actúan como centros de nucleación. Esto implica que la nucleación en una interfaz líquida-líquida o sólido-líquida requiere de un nivel más bajo de sobresaturación que la nucleación homogénea. En un inicio, no hay cavidades de gas en el sistema, posteriormente, el sistema se ve sobresaturado y se forman cavidades de gas en la superficie de un agente de nucleación, cada celda crece y se separa, dejando atrás una pequeña burbuja de gas en la cavidad o en la superficie del agente de nucleación donde se formó originalmente la célula. [24].

2.7.2.b Nucleación celular homogénea

La nucleación celular homogénea implica la formación espontánea y aleatoria de células sin aditivos o cavidades preexistentes presentes en la etapa de formación de células. Por lo regular ocurre en respuesta a fluctuaciones aleatorias o cambios en la temperatura o presión. La teoría clásica de nucleación se ha desarrollado en base a la termodinámica para predecir el límite de inestabilidad cinética para la nucleación celular.

La barrera de energía libre (ΔG) alcanza un máximo de alta energía cuando R es igual al radio crítico (el radio crítico representa el tamaño mínimo que debe tener una celda antes de que pueda crecer para convertirse en una celda estable. Por debajo de este radio, la celda colapsa en la masa fundida y por encima de este tamaño, se forma una celda estable, la cual continúa creciendo) [24]. En la Figura 9 se presenta un esquema de la nucleación de celdas y el crecimiento en función de la ΔG .

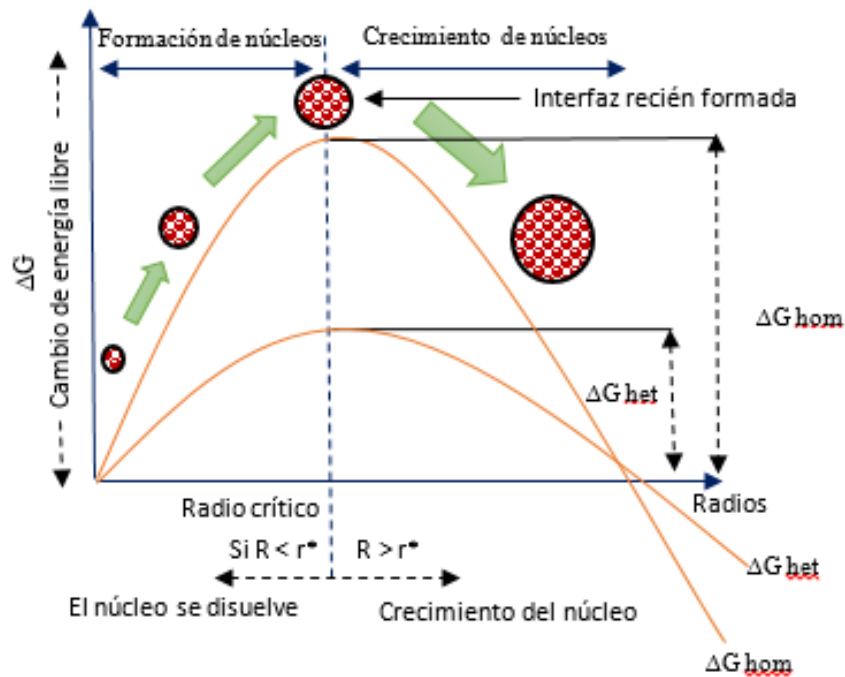


Figura 9. Nucleación de celdas y crecimiento en función de la energía libre [24].

2.7.3 Crecimiento, engrosamiento, coalescencia y colapso de celdas

Después de la nucleación de celdas, estas crecen a través de la expansión de gas y la fusión de otras celdas mediante la presión interna del gas. En este sentido las celdas van formándose de tal manera que se genera una fase heterogénea (gas y polímero), como consiguiente se puede generar el engrosamiento, la coalescencia o el colapso de celdas. El engrosamiento se da cuando hay celdas de diferente tamaño cerca una de otra, la celda con mayor presión de gas y más pequeña se difunde hacia la celda más grande y con menor presión de gas, por lo que las celdas pequeñas tienden a desaparecer, este efecto se genera principalmente sobre las paredes delgadas de la celda. Por lo regular, este tipo de fenómeno se caracteriza por producir espumas poliméricas con celdas grandes rodeadas de un conjunto de celdas pequeñas [24].

Por otra parte, la coalescencia se genera cuando dos celdas que van creciendo en volumen y comparten una misma pared se unen por la ruptura de esta, debido

a la baja viscosidad del polímero, esta propiedad determina la resistencia en fundido del material que constituyen las paredes y aristas de la celda [24]. Por otro lado, el colapso de las celdas se produce principalmente cuando no alcanzan el radio crítico para formar una celda, ocasionando un mayor espesor de pared en algunos partes de la celda, además, cuando los efectos antes mencionados (engrosamiento y coalescencia) forman celdas más grandes y a una elevada temperatura durante un tiempo de espumado prolongado pueden generar un colapso de las celdas, disminuyendo el volumen del material [1,24].

2.8 Métodos de procesamiento de espumas poliméricas

Los procesos de producción de polímeros espumados han incrementado de manera análoga al desarrollo de nuevos materiales espumados debido a las necesidades y aplicaciones que han surgido en los últimos años. Para elegir el método de procesado idóneo se debe hacer un estudio del polímero o mezcla de polímeros a utilizar, es decir, el tipo de estructura celular requerido, densidad final de la espuma, así como el diseño de los equipos de procesamiento de polímeros, entre otros aspectos. En la actualidad existen dos clasificaciones para el procesamiento de polímeros espumados, llamados: métodos discontinuos y continuos.

Un método discontinuo es comúnmente llamado método batch, y por lo regular se realiza en escalas a nivel laboratorio en cantidades menores a las que se realiza por métodos continuos [25].

2.8.1 Espumado mediante procesos discontinuos

2.8.1.a Método de espumado libre

El proceso de espumado libre se lleva a cabo al calentar un precursor a temperaturas superiores a la temperatura de descomposición del agente espumante, sin aplicar presión externa. Los parámetros por seguir en este proceso de espumado son la temperatura, el tiempo y la formulación. Una aplicación

industrial de este proceso de espumado es en la producción de láminas de poliolefinas entrecruzadas, láminas de espuma microcelular y piezas rotomoldeadas [23].

2.8.1.b Espumado mediante rotomoldeo

El proceso de espumado mediante rotomoldeo es un método discontinuo, en este proceso no se emplean altas presiones para generar las espumas. El principio de este método es que consta de un molde que gira a una cierta velocidad para producir una distribución homogénea del material y de la temperatura, el polímero o mezcla de polímeros son agregados en el molde junto con el agente espumante en forma de polvo, después el molde es cerrado e introducido en un horno precalentado a la temperatura de fusión del polímero empleado, la velocidad de rotación del molde es constante, la mezcla en el molde se calienta gradualmente hasta alcanzar la temperatura de fusión del polímero, después, la temperatura de la mezcla se incrementa hasta alcanzar la temperatura de descomposición del agente espumante, el cual se descompone y genera gases, formando así la estructura de celdas en la matriz polimérica [23].

2.8.1.c Espumado mediante compresión

Este método se puede realizar en una etapa o en un proceso de dos etapas. Primeramente, hay un mezclado de los polímeros, aditivos, agente entrecruzante y agente espumante a partir de un mezclador interno o un extrusor doble husillo, en los que es importante que la temperatura del mezclado o de operación no deba alcanzar la temperatura de descomposición del agente entrecruzante y del agente espumante ya que se formarían entrecruzamientos o expansiones prematuros. Para el proceso de una etapa, el material obtenido es ingresado en un molde, ahí entran en juego 3 variables: temperatura, presión y tiempo.

Este mismo proceso puede ser de dos etapas donde, la mezcla de polímero/aditivos obtenida se introduce a un molde sobre el cual se aplica una presión y una temperatura mayor a la del agente entrecruzante, pero menor a la del

agente espumante, generando así un pre-entrecruzamiento o grado de entrecruzamiento adecuado para generar un grado de expansión (VER) entre 3 y 8. Después el material pre-expandido se coloca en otro molde con las dimensiones finales y se calienta superando la temperatura de descomposición del agente espumante, logrando el espumado completo del material [25]. Algunas ventajas de utilizar este método son: bajo costo de fabricación y mantenimiento, diseño de moldes más sencillos, variedad de obtención de piezas, buen acabado superficial de las piezas, bajos residuos de materiales, lo que lo hace un método rentable a nivel industrial.

2.8.2 Espumado mediante procesos continuos

2.8.2.a Espumado mediante extrusión

Es un proceso continuo que permite producir espumas de alta y baja densidad, la temperatura y la presión son los parámetros más importantes por controlar. Las principales etapas en este proceso son la fusión del polímero, en el cual primeramente se añaden aditivos y se incorpora a la tolva de alimentación hasta llegar al husillo giratorio, una vez ahí se consigue un mezclado más distributivo que dispersivo, posteriormente se inyecta el agente espumante y se difunde en la masa fundida del polímero, y finalmente, se realiza un enfriamiento hasta a una temperatura próxima a la temperatura de fusión del polímero base y con la caída de presión en la boquilla, permite que se produzca la expansión [25].

2.8.2.b Espumado mediante moldeo por inyección

En este proceso la obtención de espumas a partir de moldeo por inyección es similar al método de extrusión, sin embargo, la diferencia es que el proceso de espumado por inyección (nucleación, crecimiento y estabilización de celdas) ocurre en el molde. Los procesos de moldeo por inyección de espuma permiten la producción de piezas con geometría 3D compleja de alta precisión y buen acabado superficial, aunque se obtienen típicamente densidades muy altas [23,25].

2.9 Estado del arte

En este apartado se analizan diversas investigaciones que han sido realizadas, específicamente, de mezclas de LDPE/EPDM sin espumar y espumadas, así como el efecto de la incorporación de algunos factores (agente entrecruzante, agente espumante, temperatura de proceso, entre otros) que inciden en la obtención de espumas poliméricas de EPDM como de la mezcla de LDPE/EPDM, dichos trabajos sustentaran el trabajo de tesis a realizar.

La importancia de estudiar a detalle los pasos de nucleación y crecimiento celular, se encuentra relacionado con la cinética de espumado, la cual promueve espumas poliméricas uniformes. Wang y colaboradores estudiaron la cinética de espumado de los compuestos de EPDM, el efecto del contenido de agente espumante y la temperatura del proceso en las estructuras celulares [26].

En los resultados que reportaron, observaron que la energía de activación de la descomposición de ADCA es mayor que la del entrecruzamiento del hule, lo que indica que la velocidad de descomposición de la ADCA se acelera más rápido que el entrecruzamiento del hule al aumentar la temperatura. Por otra parte, reportan que la densidad de la espuma disminuye de 1 g/cm^3 hasta 0.1 g/cm^3 al aumentar el contenido de agente espumante de 1 hasta 10 phr, o al aumentar la temperatura (de 175°C hasta 195°C), obteniendo así estructuras de celda cerrada [26].

En el trabajo realizado por Samarth y colaboradores, se reportan mezclas de LDPE/EPDM sin espumar, ellos encontraron un incremento en diversas propiedades como la dureza Shore A con un valor inicial del LDPE de 57 hasta un valor de 68 mezclando con EPDM en una relación de 70/30, y módulos que van de 587 MPa (solo LDPE) hasta 345 (LDPE/EPDM) y un incremento en el porcentaje de elongación de 135% (solo LDPE) hasta 370% [27].

En otro estudio realizado por Sadek y colaboradores, estudiaron varias mezclas en fundido de EPDM/LDPE (80/20, 50/50, 20/80) e investigaron las propiedades físico-mecánicas, el hinchamiento de equilibrio en benceno y las propiedades de envejecimiento de la mezcla, concluyeron que la mezcla EPDM/LDPE (80/20) imparte el mayor porcentaje de elongación a la ruptura de 680%, un esfuerzo y ruptura de tensión bajo de 18 MPa, una baja dureza Shore A de 38 y equilibrio de

hinchamiento en benceno alto de 200%, y al aumentar el contenido de LDPE en los compuestos estos valores se invierten, es decir, disminuye el porcentaje de elongación a la ruptura, el esfuerzo y ruptura de tensión aumentan, la dureza Shore A aumenta y el equilibrio de hinchamiento en benceno disminuye, esto lo atribuyeron a la naturaleza del LDPE, a sus ramificaciones y cristalinidad [28].

Razavi Nouri y colaboradores realizaron un análisis reológico de mezclas de LDPE/EPDM en un intervalo completo de composiciones, encontraron que la viscosidad de las mezclas en fundido disminuye al incrementar el contenido de LDPE a diversas temperaturas, por otra parte, a mayor contenido de LDPE en la mezcla el torque disminuye y aún más con el incremento de la temperatura y la velocidad de deformación, la energía de trabajo del mezclado también disminuye (de 9.97 hasta 5.79 KJ/cm³), mientras que la energía de activación incrementa con proporciones mayores de LDPE debido a la sensibilidad de las moléculas del LDPE al incrementar la temperatura [29].

Otro trabajo importante realizado por Santana y colaboradores fue el estudio del efecto de la radiación de haz de electrones en sistemas espumados de LDPE/EPDM, en el cual emplearon un agente espumante endotérmico ENDEX con una dosis de 1.5% para todos los compuestos. Algunos resultados reportados demuestran que al agregar el agente espumante a los compuestos de LDPE/EPDM aumenta el módulo de Young, pero disminuye el porcentaje de elongación a la ruptura, la temperatura de fusión y el esfuerzo de tensión de los compuestos espumados, esto al incrementar las dosis de irradiación desde 25 hasta 100 KGy, por otro lado, obtuvieron densidades en un rango de 0.59-0.65 g/cm³ con estructuras de celda cerrada [30].

Senna y colaboradores estudiaron el efecto de la radiación de haz de electrones, contenido de EPDM y agente espumante sobre láminas de LDPE. Ellos emplearon la ADCA como agente espumante y encontraron que, en el entrecruzamiento llevado a cabo con radiación, en los compuestos obtenidos se tiene un efecto marcado sobre el incremento de la densidad celular, contenido en gel, propiedades mecánicas y térmicas en comparación con las muestras que no fueron irradiadas, además de un incremento en el contenido en gel al incorporar el EPDM y un monómero multifuncional, en este caso, diacrilato de 1,6-hexanodiol [31].

Los resultados reportados mencionan que los valores altos en el porcentaje en gel no reflejan necesariamente las altas densidades de entrecruzamiento del LDPE, y los autores concluyen que puede deberse a la diferencia en el parámetro de solubilidad de xileno y los polímeros. Por otro lado, observaron que con el incremento del LDPE se requerían mayores cantidades de agente espumante e irradiación de electrones de 1.5% y 100 KGy respectivamente, y para el LDPE/EPDM (80/20) se requirieron menores dosis de agente espumante e irradiación de electrones de 0.5% y 5KGy, esto para obtener un valor de densidades iguales, por lo que fue efectivo agregar el EPDM a la matriz de LDPE [31].

Otro hallazgo importante a la que llegaron fue que con mayores cantidades de agente espumante de hasta 7.5% en peso se reduce el esfuerzo a la tensión y el porcentaje de elongación. Además, encontraron que el grado de espumado aumentaba al incrementar la concentración del agente espumante (de 0.5 hasta 7.5%) y disminuía con el aumento de la dosis de irradiación de 5 hasta 20 kGy [31].

Como se describe en los trabajos anteriores, las mezclas de LDPE/EPDM a distintas composiciones han sido posibles y presentan un incremento o disminución en algunas propiedades mecánicas (esfuerzo de tensión, compresión, elongación), otras investigaciones hacen posible el espumado de ambos polímeros por separado, en este sentido, en la presente investigación se prevé la factibilidad de estudiar la morfología de compuestos espumados a base de LDPEr/EPDM.

Al incorporar el EPDM en la matriz de LDPEr proveerá de una mayor viscosidad, mejorando el procesamiento de estos polímeros y el proceso de espumado, por otro lado, en base a los factores influyentes en el espumado de polímeros que han sido reportados, en este trabajo, se estudiarán el tipo y cantidad de agente entrecruzante, así como contenido de EPDM mientras que la temperatura y el contenido de agente de espumado, se establecerán como constantes. Este estudio dará un indicio para comprender el comportamiento del proceso de espumado de las mezclas de LDPEr/EPDM.

3. DIRECTRICES DEL TRABAJO

3.1 Objetivo general

Estudiar el efecto del contenido de EPDM, tipo y contenido de agente entrecruzante sobre los parámetros morfológicos y propiedades fisicoquímicas de los compuestos espumados a base de LDPEr/EPDM.

3.2 Objetivos particulares

- Estudiar el efecto del tipo y cantidad de agente entrecruzante sobre la densidad, distribución de tamaño de celda, densidad celular en los compuestos espumados a base de LDPEr/EPDM.
- Estudiar el efecto del contenido de EPDM sobre la densidad, distribución de tamaño de celda, densidad celular en los compuestos espumados a base de LDPEr/EPDM.
- Realizar un análisis estadístico mediante el programa Minitab para estudiar el efecto de los factores (%EPDM, % A.E. y tipo de A.E) sobre la variable respuesta (TCP).
- Validar experimentalmente la ecuación de regresión obtenida mediante el análisis del DOE.

3.3 Hipótesis

La incorporación del EPDM en el LDPEr promoverá de mayor viscosidad mejorando el procesado de los compuestos, modificando los parámetros morfológicos y, por lo tanto, el módulo de compresión de los compuestos espumados finales, por su parte, el tipo y contenido de agentes entrecruzantes, inducirán un crecimiento celular de manera uniforme.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Materiales

Los materiales utilizados fueron el polietileno de baja densidad reciclado (LDPEr) postindustrial Petrothene NA345196, este LDPE es empleado para elaborar película soplada, el cual fue adquirido por Manufacturas y embalajes MEF S.A. de C.V al igual que el LDPE virgen. El LDPE virgen Petrothene NA345196 cuenta con un MFI de 1.8 g/10 min y una densidad de 0.921 g/cm³. El terpolímero EPDM en bloques grado Nordel IP 4770 fue adquirido en Dupont México, el cual presenta una densidad de 0.88 g/cm³ y un porcentaje en peso de 70% etileno, 25% propileno y 5% de 5-etilidieno-2-norboneno (ENB), viscosidad mooney ML 1+4 a 125°C de 70 MU.

La Azodicarbonamida (ADCA), el óxido de zinc (ZnO) y el peróxido de dicumilo (DCP) fueron suministrados por Químicos y Polímeros S.A. de C.V., finalmente el 2,5-dimetil-2,5-di(tertc-butilperoxido) 3-hexino (Trigonox 145-45B) fue obtenido por AkzoNobel el cual presenta un 45% de ingrediente activo en CaCO₃.

4.2 Caracterización de materiales

4.2.1 Molienda del LDPE reciclado.

Se seleccionó el LDPEr postindustrial debido a que hay una problemática en la generación de residuos plásticos de tipo industrial en las empresas que por lo regular es acumulado y no tiene un fin adecuado. El LDPEr fue cortado, molido y compactado en un equipo PAGANI DYCOMET, se adicionaron cargas de 6 kg de LDPEr a una velocidad de 80 rpm de las cuchillas, después el material fue almacenado para su posterior caracterización.

4.2.2 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Para conocer si el LDPEr presentaba degradación química importante con respecto al LDPE virgen se determinaron los pesos moleculares y su distribución

(MWD). El equipo utilizado fue un cromatógrafo de permeación en gel Agilent PL-GPC 220, se prepararon 25 mg de las muestras y fueron disueltas en 1,2,4-Triclorobenceno por una hora a 170°C.

4.2.3 Medición del índice de fluidez

La medición del índice de fluidez (MFI) en polímeros es una técnica comúnmente utilizada en la industria del plástico, la cual permite conocer la fluidez del polímero (en gramos por cada 10 min). En este trabajo se realizó la medición del MFI solo para el LDPE virgen y reciclado, esto para corroborar si hubo un cambio importante en la fluidez y por ende en peso molecular. El equipo empleado fue un medidor de índice de fluidez marca Dynisco Polymer Test, las condiciones fueron: peso del pistón (2.16 kg), temperatura de operación (125°C), velocidad de corte (6 cortes c/30 s), las pruebas fueron realizadas bajo los lineamientos de la norma ASTM D 1238.

4.2.4 Caracterización de carbonatos de calcio

Se ha reportado que el carbonato de calcio funciona como estabilizador del peróxido (Trigonox 145-45B), y también como agente nucleante en el espumado de polímeros. Debido a que el T145 contiene un 55% de carbonato de calcio se realizó una sustracción de este componente pesando 20 mg de T145 en un portamuestras de porcelana mediante la técnica de separación por descomposición térmica utilizando un horno con atmosfera inerte (N₂) y un flujo de temperatura de 1°C/s desde temperatura ambiente hasta los 600°C. El tiempo de duración fue de aproximadamente de 10 min, observando que a partir de los 170°C se empezó a descomponer el ingrediente activo, quedando solamente el carbonato de calcio. Este procedimiento se repitió dos veces para tener un valor más exacto, es decir, un promedio del porcentaje de CaCO₃ sustraído.

Para la identificación del tipo de carbonato de calcio se utilizó un equipo de DXR SIEMENS thales con fuente de rayos X de cobre, a una potencia de 35 Kv y una intensidad de 25 mA. Se considero un intervalo de ángulos de 15-60° en 2θ con

una medición de 0.04° cada 3 s, la prueba tuvo una duración de aproximadamente 50 min. Para observar el tamaño de partícula se empleó el microscopio electrónico de barrido o SEM (por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscope) TOPCON SM-510 mediante el programa prion 6.53.4. y para la medición del tamaño de partícula se empleó el programa ImageJ.

Esto permitió seleccionar un CaCO_3 adecuado e incorporarlo al peróxido de dicumilo, el cual no contiene este componente, todo esto con el propósito de anular la variable del contenido de CaCO_3 que puede interferir con la nucleación heterogénea de celdas, y de esta forma realizar el estudio del efecto del contenido de EPDM y del tipo y contenido de los agentes entrecruzantes sobre los compuestos espumados.

4.2.5 Análisis mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó el análisis cualitativo de los compuestos espumados mediante FTIR con la técnica ATR (Reflectancia Total Atenuada) para identificar las bandas de absorción representativas, por ejemplo, del dieno ENB del EPDM, bandas de metilenos del LDPE y EPDM, o de alguna banda que indique posible entrecruzamiento principalmente. El equipo empleado fue un espectrofotómetro FTIR Nexus modelo 470 de Nicolet. Las condiciones de las pruebas fueron a 200 barridos en la región media de 4000 a 500 cm^{-1} , sin preparación de la muestra.

4.2.6 Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El DSC es una técnica termo analítica que permite caracterizar materiales poliméricos mediante la obtención de entalpías, transiciones térmicas, entre otros parámetros, a partir de un flujo de calor aplicado a la muestra y una referencia. En este trabajo se empleó esta técnica principalmente para conocer la T_m del LDPEr y definir la temperatura de operación en el procesado de los concentrados y compuestos. El equipo utilizado fue un DSC modelo 2500 marca TA Instruments, se pesaron muestras de 8.6 mg, las condiciones de las pruebas fueron para el

LDPE de 0 hasta 160 °C con un flujo de calor de 10°C/min bajo atmosfera de nitrógeno molecular, en el caso del EPDM se llevó desde -100 hasta 200 °C

4.2.7 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Hoy en día se emplean técnicas avanzadas en la caracterización de polímeros y materiales espumados, SEM es sin duda una herramienta ideal para el estudio en el área de mezclas y compuestos a base de polímeros. En general, SEM emplea electrones para obtener imágenes de alta resolución de una manera similar a la que usan los microscopios de luz visible, es por lo que en el presente trabajo se empleó esta técnica para caracterizar morfológicamente las espumas poliméricas obtenidas.

Las micrografías de los compuestos espumados fueron realizadas en un microscopio con detector de electrones secundarios TOPCON SM-510 y analizados en el programa prion 6.53.4. Las muestras fueron sumergidas en N₂ líquido durante 1 min, después fracturadas y colocadas con cinta adhesiva de cobre en un portamuestras de aluminio, posteriormente fueron recubiertas con oro paladio para hacerlas conductoras y generar imágenes con adecuada resolución.

4.3 Diseño experimental (DOE)

En la Tabla 2 se muestra el diseño de experimentos establecido, en este caso fue un diseño factorial con 3 factores a 2 niveles (2^3), la variable de respuesta a estudiar fue el tamaño de celda (TCP). Y en la Tabla 3 se muestran los compuestos de referencia del T145 y DCP sin EPDM.

Este diseño se establece de acuerdo con lo encontrado en el apartado de antecedentes, la nomenclatura establecida para cada experimento se explica a continuación, la primera letra corresponde al tipo de agente entrecruzante, es decir, "T" para Trigonox 145-45B y "D" para DCP, el segundo término numérico indica el porcentaje en peso de agente entrecruzante utilizado y finalmente la letra E seguida de un término numérico indica el porcentaje en peso de EPDM empleado. Así, T1.0E15, indica que el experimento corresponde al compuesto base LDPEr donde se utilizó T145 al 1.0% en peso con un contenido de EPDM de 15% en peso. En el

caso de los compuestos de referencia fueron nombrados con la letra “B”, los cuales no contienen EPDM y son al 1.0% en peso de peróxido.

Tabla 2. Diseño experimental 2³ establecido.

Nomenclatura de compuestos	% A. Entrecruzante	Tipo de A. Entrecruzante	% Hule EPDM
T1.0E15	1.0	T145	15
T0.5E15	0.5	T145	15
T1.0E30	1.0	T145	30
T0.5E30	0.5	T145	30
D1.0E15	1.0	DCP	15
D0.5E15	0.5	DCP	15
D1.0E30	1.0	DCP	30
D0.5E30	0.5	DCP	30

Tabla 3. Compuestos de referencia del T145 y DCP sin EPDM.

B1.0T145	1.0	T145	0
B1.0DCP	1.0	DCP	0

4.4 Formulación de los compuestos

4.4.1 Procesado de masterbatch mediante extrusión

Para la elaboración de los compuestos se optó por hacer concentrados o masterbatch de los peróxidos (Ver Figura 10) y aditivos, lo que mejoró la dispersión de estos durante la formulación de los compuestos (Ver Tabla 4), tomando como polímero base el LDPEr. Los masterbatch's se procesaron mediante extrusión con un perfil de temperaturas plano de 100°C en todo el barril con una velocidad de 150 rpm, considerando un porcentaje en peso de los peróxidos del 4% para distribuirlos en los compuestos. El extrusor empleado fue de doble husillo modular co-rotatorio, marca STEER, modelo OMEGA 30 y la configuración de los husillos para el mezclado de los concentrados de peróxidos y aditivos se muestra en la Figura 11 la cual permitió un mezclado distributivo como dispersivo.



Figura 10. Masterbatch o concentrados de los peróxidos.

Tabla 4. Formulaciones para masterbatch de peróxidos y aditivos.

	^a Concentrado T145 (g)	^a Concentrado DCP (g)	^b Concentrado Aditivos (g)
T145	19.98	-	-
CaCO₃	24.42	24.42	-
DCP	-	19.98	-
LDPE	455.6	455.6	660
ADC	-	-	200
ZnO	-	-	120
SiO₂	-	-	20

Nota: ^a Formulación por cada 500 gramos de mezcla de concentrados de peróxidos y ^b formulación por cada 1000 gramos de mezcla de concentrado de aditivos.

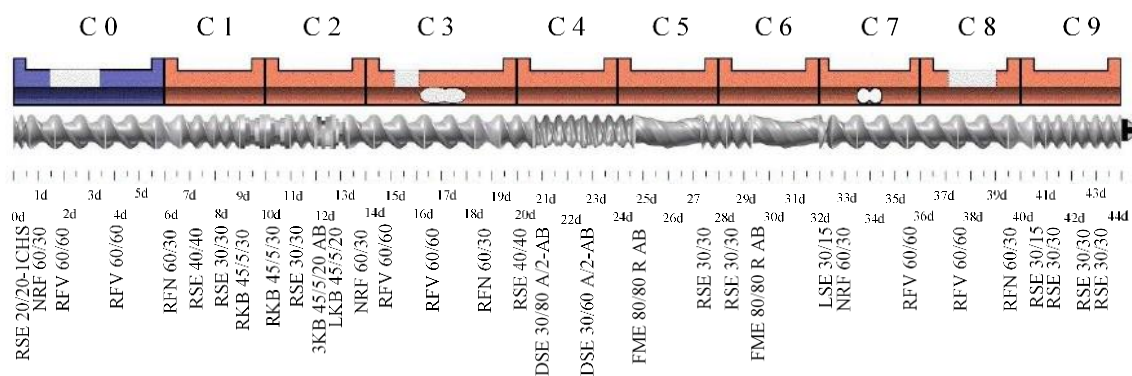


Figura 11. Configuración de los husillos para el mezclado de los concentrados de peróxidos y aditivos.

4.4.2 Procesado de compuestos mediante molino de rodillos

Una vez obtenidos los concentrados se procedió a realizar la formulación de los compuestos (Ver Tabla 5), el procesado de los compuestos se realizó mediante un molino de rodillos marca Schwabenthan polymix 80T (Ver Figura 12), la temperatura de operación fue de 115°C durante 12 min con una velocidad de 45 rpm para todos los compuestos, la apertura de los rodillos se llevó de 0.5 mm hasta 1.5 mm, obteniendo laminados de 120 g aproximadamente por cada compuesto. En la Figura 13 se presentan los laminados obtenidos de los compuestos procesados en el molino de rodillos.

Tabla 5. Formulación por cada 500 gramos de mezcla para cada compuesto.

compuesto	Concentrado de T145 (g)	Concentrado DCP (g)	Concentrado aditivos (g)	LDPEr (g)	EPDM (g)
T1.0E15	62.50	-	125	245.55	66.95
T0.5E15	31.25	-	125	275.95	67.80
T1.0E30	62.50	-	125	178.59	133.91
T0.5E30	31.25	-	125	208.16	135.59
D1.0E15	-	62.50	125	245.54	66.96
D0.5E15	-	31.25	125	275.96	67.79
D1.0E30	-	62.50	125	178.58	133.92

D0.5E30	-	31.25	125	208.17	135.58
---------	---	-------	-----	--------	--------



Figura 12. Molino de rodillos utilizado para procesar los compuestos.



Figura 13. Laminados obtenidos de los compuestos procesados en el molino de rodillos.

4.4.3 Entrecruzamiento y espumado de los compuestos.

Una vez obtenidos los laminados estos fueron entrecruzados y espumados en un reómetro oscilatorio de platos paralelos (rubber process analyzer, RPA) en donde se realizaron experimentos preliminares para establecer las condiciones de tiempo y temperatura en base a lo reportado en los antecedentes. Las pruebas se realizaron en un reómetro RPA Elite de TA instruments bajo las condiciones

estándar del equipo para materiales elastoméricos: una frecuencia de 1.667 Hz, un ángulo de desplazamiento de 0.5° y una presión de 4 bares, las condiciones de tiempo y temperatura para los experimentos y los compuestos referencia fueron a 180°C y 15 min respectivamente.

4.5 Caracterización morfológica de compuestos espumados del DOE y parámetros relacionados

La caracterización morfológica de los compuestos espumados se realizó mediante SEM, en donde permitió determinar y analizar los parámetros morfológicos, los cuales fueron: tamaño de celda promedio (TCP), densidad celular (número de celdas por unidad de volumen), relación de expansión en volumen (VER), distribución de tamaño de celda (DTC) y espesor de pared celular promedio (EPCP).

4.5.1 Determinación del porcentaje en gel

Las pruebas del % en gel fueron realizadas para los compuestos espumados bajo los lineamientos de la norma ASTM D 2765, en este método se cortaron pequeñas muestras de material espumado hasta un peso de 0.3 g estandarizado para todos los experimentos, estos se colocaron dentro de una malla de acero (120 mesh). Posteriormente, las mallas con la muestra se ajustaron con alambre de cobre y se quedaron inmersas en xileno en ebullición durante un lapso de 24 h con el fin de descartar la materia soluble y determinar por diferencia de peso el porcentaje de materia insoluble presente. Para determinar el % en gel de cada compuesto espumado se empleó la Ecuación 1.

$$\% \text{ en gel} = \left\{ 1 - \left[\frac{(W_3 - W_2)}{(W_2 - W_1)} \right] \right\} * 100\% \quad \text{Ecuación 1}$$

En donde: W_1 es el peso de la malla, W_2 es el peso de la malla y la muestra, W_3 es el peso de la malla y la muestra después de la prueba, todas pesadas en seco.

4.5.2 Densidad celular

La densidad celular fue obtenida mediante la Ecuación 2 la cual se presenta a continuación:

$$N_c = \frac{6}{\pi\phi^3} \left(\frac{\rho_{Sólido}}{\rho_{Espuma}} - 1 \right) \quad \text{Ecuación 2}$$

En donde ϕ es el diámetro de celda o TCP, y ρ es la densidad aparente de la muestra en sólido y espumada.

4.5.3 Densidad aparente

La densidad aparente de la muestra en sólido se determinó a partir de los lineamientos de la norma ASTM D 792. Primeramente, se preparó la muestra en el cortador de muestras volumétricas (VS), cinco muestras para cada compuesto o laminado, después se pesaron. Por otra parte, la muestra se ajustó en un gancho de acero inoxidable y se inmergió en agua destilada registrando rápidamente el peso de la muestra inmersa con el alambre. Una vez registrado el peso inicial de la muestra, el peso del gancho inmerso en el agua y el peso de la muestra inmersa con el gancho parcialmente sumergido se determinó la densidad aparente a partir de la Ecuación 3, dicho procedimiento se realizó cinco veces para cada compuesto, con el fin de tener un valor promedio en la densidad aparente de cada compuesto.

$$\rho_{aparente} S: \frac{a}{(a+b-c)} \times 997.5 \text{ Kg/m}^3 \quad \text{Ecuación 3}$$

En donde “a” es el peso de la muestra en sólido, “b” es el peso de la muestra en sólido y el alambre inmerso, y “c” es el peso del alambre parcialmente inmerso, el valor de 997.5 Kg/m³ es la densidad del agua a los 23°C.

Por otro lado, la densidad aparente de la muestra espumada se determinó en base al principio de Arquímedes por desplazamiento volumétrico. Registrando el peso de la muestra espumada y el volumen desplazado del material al sumergirlo completamente en agua destilada. Este procedimiento se realizó dos veces con el fin de tener un valor promedio en la densidad aparente de la muestra espumada a partir de la Ecuación 4:

$$\rho_{\text{aparante E}} = \frac{\text{material espumado (g)}}{\text{volumen desplazado (cc)}} \quad \text{Ecuación 4}$$

4.5.4 Densidad relativa

La densidad relativa se determinó dividiendo la densidad aparente de la muestra espumada sobre la densidad aparente en sólido (Ver Ecuación 5).

$$\rho_r = \frac{\rho_{\text{aparente del muestra espumada}}}{\rho_{\text{aparente de la muestrsra en sólido}}} \quad \text{Ecuación 5}$$

Por su parte la relación de expansión en volumen fue determinada mediante la Ecuación 6.

$$VER = \frac{1}{\rho_r} \quad \text{Ecuación 6}$$

4.6 Procesado de los compuestos finales de acuerdo con el análisis del diseño experimental

En base al DOE establecido y el análisis realizado en Minitab de los ocho experimentos, se llegó a la conclusión de considerar el compuesto espumado con menor tamaño de celda promedio de todos los experimentos, tanto de T145 como de DCP, dicho compuesto se validó en base al estudio estadístico y se procesó para hacer la comparación con el compuesto predecesor y el compuesto de

referencia con DCP. Las formulaciones y condiciones de procesado de estos se realizaron en base al apartado 4.4.1 y 4.4.2 del presente capítulo.

4.6.1 Proceso de espumado mediante moldeo por compresión

En el espumado de los compuestos finales se utilizó la prensa hidráulica marca Carver modelo C 3851, que consta de un molde de acero inoxidable montado en la prensa con dimensiones de 15x15x0.6 cm. Las condiciones fueron considerando la conversión del grado de entrecruzamiento (el tiempo en el que alcanza el 100% de conversión) y la temperatura de operación fue a los 180°C.

4.6.2 Caracterización morfológica de compuestos espumados finales a macro escala

La caracterización morfológica de los compuestos espumados finales se realizó en base al subcapítulo 4.5 en donde se determinaron densidades, porcentaje en gel, relación de expansión en volumen, densidad celular, así como el estudio del comportamiento reológico.

4.6.3 Caracterización fisicomecánica de compuestos espumados finales a macro escala

En este apartado solamente se realizó la caracterización fisicomecánica del método por compresión de los compuestos espumados finales siguiendo la norma ASTM D 3574. El equipo utilizado fue una máquina universal de tracción marca MTS criterion modelo 43. Las dimensiones de los especímenes fueron de 50x50 mm variando el espesor de las muestras (22 mm para compuesto de referencia y validación, 32 mm para compuesto seleccionado) la velocidad de la cruceta de compresión fue de 0.1 in/min al 50% de deformación

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de materia prima

Se observó que hubo una ligera disminución en M_w del LDPEr del 0.4% con respecto al LDPE virgen, lo que indica que el material no sufre una degradación importante, lo que fue de esperarse considerando que el LDPEr utilizado se obtuvo directamente del recorte del proceso primario (residuo industrial), de igual forma, la variación en las temperaturas de fusión y descomposición, determinados por DSC y TGA no muestran cambios significativos, lo que corrobora la poca o nula degradación del LDPEr. Por su parte, el valor de índice de fluidez (MFI) presentó un ligero incremento del 2 % aproximadamente, es decir, no presentó un cambio significativo que indique cambios moleculares por degradación durante el procesado primario.

En la Tabla 6, se muestran las caracterizaciones de los polímeros empleados, es decir, los valores de la temperatura de descomposición (T_{des}), temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de transición vítrea (T_g), todos los valores esperados dentro del intervalo que reportan las fichas técnicas o la literatura [32,33], estos valores fueron obtenidos de las pruebas realizadas por TGA y DSC. Además, se muestran los pesos moleculares y el valor de polidispersidad de los polímeros empleados en la misma Tabla 5. Por su parte, en la Figura 14 y 15 se muestran los termogramas del LDPEr los cuales no presentan diferencia significativa con respecto al LDPE puro, y en la Figura 16 y 17 se muestran los termogramas del EPDM.

Tabla 6. Caracterizaciones de los polímeros empleados.

	LDPE	LDPEr	EPDM
M_n	22,630 g/mol	25,494 g/mol	140,520 g/mol
M_w	133,198 g/mol	132,677 g/mol	382,511 g/mol
PD	5.8	5.2	2.7

(T _{des})	467.8 °C	460.5 °C	460.7 °C
(T _m)	111.5 °C	111.7 °C	-38.37 °C (T _g)
MFI (g/10min)	1.82	1.86	---

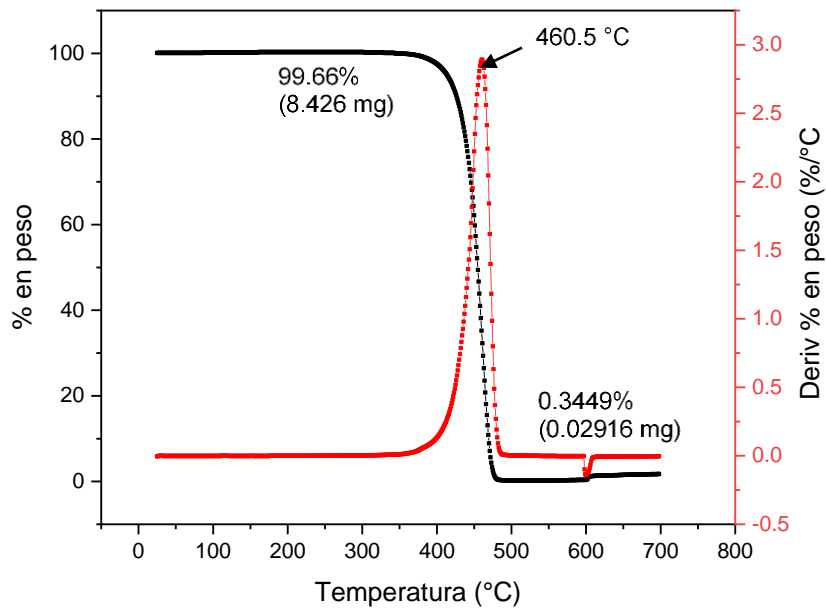


Figura 14. Termograma del LDPEr obtenido mediante TGA.

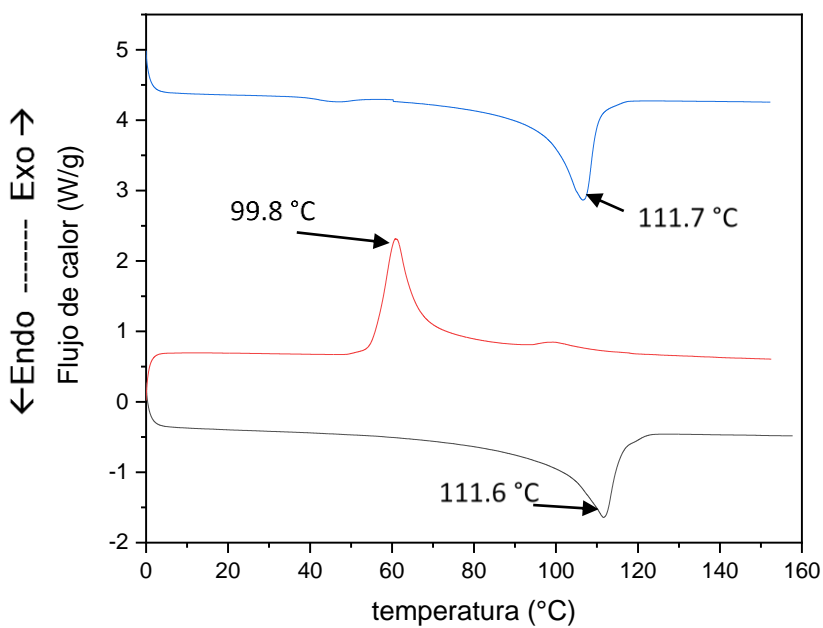


Figura 15. Termograma del LDPEr obtenido mediante DSC.

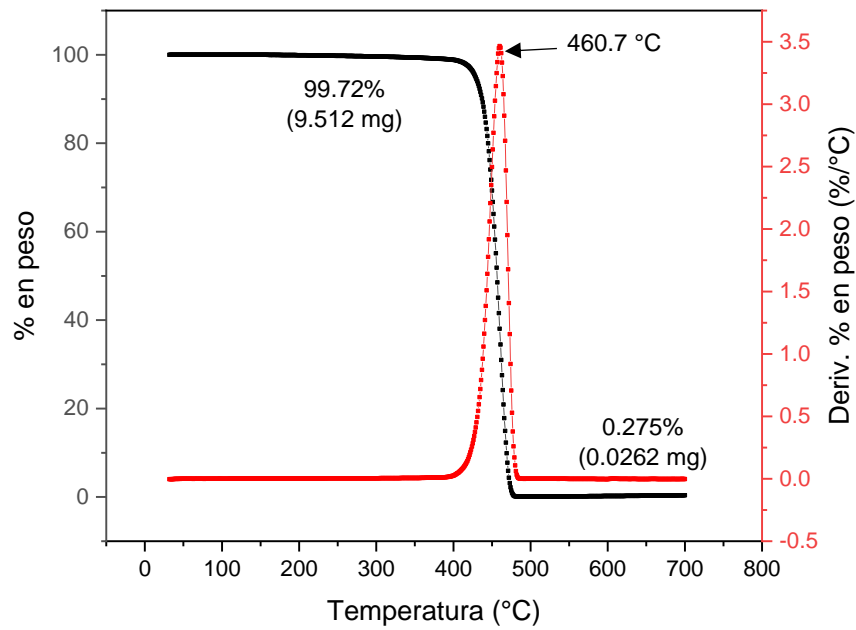


Figura 16. Termograma del EPDM obtenido mediante TGA.

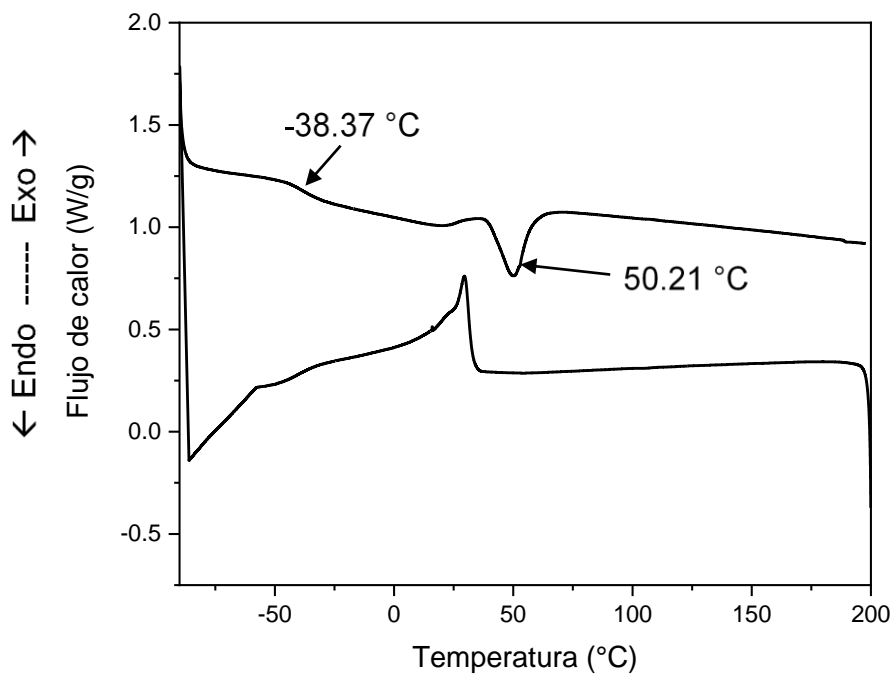


Figura 17. Termograma del EPDM obtenido mediante DSC.

5.2 Caracterización y selección de carbonatos de calcio.

En la Tabla 7 se muestran los valores obtenidos del porcentaje en peso del CaCO_3 sustraído del T145, los cuales, se aproximan al valor de carbonato de calcio que indica la hoja técnica, este se encuentra en un rango del 55% en peso aproximadamente.

Tabla 7. Porcentajes en peso del CaCO_3 sustraído del T145.

Muestra	Contenido inicial (mg)	Contenido final (mg)	CaCO_3 (% en peso)
1	20	11.1	55.6
2	20	12.1	56.8
3	20	15.4	58.3
Promedio en % en peso de CaCO_3			56.9%

Se realizó un estudio mediante la técnica de difracción de rayos X para observar la posición y la intensidad de los picos de difracción del carbonato de calcio para determinar el tipo de polimorfo que corresponde, calcita, vaterita, aragonita, monohidrocalcita, ikaita o amorfo. En la Figura 18, se muestra el difractograma del carbonato de calcio sustraído del T145 y del carbonato de calcio el Nevado, este último se seleccionó y consideró en base al tamaño de partícula promedio más cercano al del CaCO_3 sustraído del T145.

Se pueden observar diversas intensidades propias del carbonato de calcio que se designaron con letras del abecedario, además, una zona amorfa en toda la línea base del patrón de difracción, y en la Tabla 8 se presenta la comparación de los valores de las distintas señales obtenidas en los patrones de DXR del carbonato de calcio reportado en la literatura, el Nevado y el carbonato de calcio del T145, los cuales coinciden significativamente.

Se identificó que en ambos carbonatos de calcio la fase polimorfa corresponde a la calcita, además en la misma Tabla 8 se muestra la comparación de los índices de Miller hkl o los planos correspondientes a la dispersión de los ángulos de la calcita.

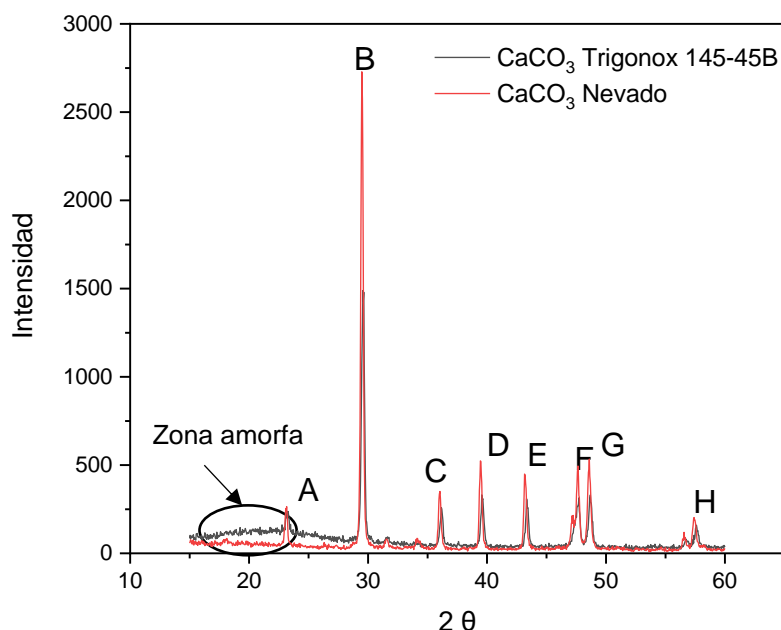


Figura 18. Difractograma del carbonato de calcio sustraído del T145 y del Nevado.

Tabla 8. Comparación de patrones de DXR del carbonato de calcio reportados en la literatura, el Nevado y el sustraído del T145.

Ángulos de dispersión 2θ de carbonatos de calcio				
Pico	Calcita reportada en la literatura	El Nevado	T145	Índices de Miller hkl
A	23	23.1	23.3	{012}
B	29.4	29.5	29.6	{104}
C	35.9	36.	36.2	{110}
D	39.5	39.5	39.6	{113}
E	43.1	43.2	43.4	{202}
F	47.5	47.6	47.7	{024}

G	48.5	48.6	48.7	{018}
H	57.5	57.4	57.6	{112}

Por otra parte, se realizó el análisis del CaCO_3 sustraído del T145 y el Nevado mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido, SEM, para realizar la medición del tamaño de partícula y establecer la distribución de tamaños.

La observación y adquisición de imágenes por SEM se llevó a cabo a 5000x y 10000x de magnificación para ambos carbonatos de calcio. En la Figura 19 se muestran las imágenes obtenidas mediante SEM de la comparación del tamaño de partícula del CaCO_3 sustraído del T145 y del CaCO_3 el Nevado.

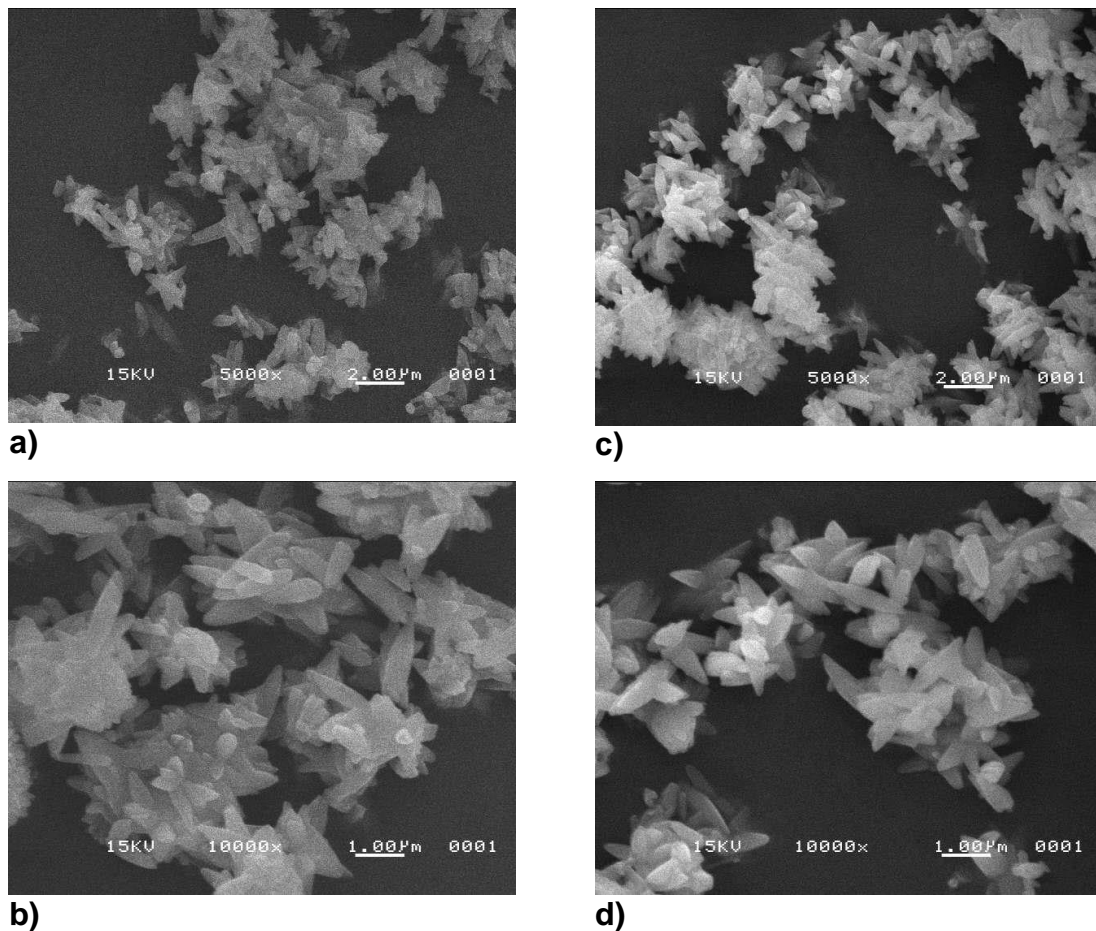


Figura 19. Comparación del tamaño de partícula del CaCO_3 sustraído del T145 (a) 5000x y b) 10000x de magnificación y del CaCO_3 el Nevado c) 5000x y d) 10000x obtenidas mediante SEM.

En la Figura 19 se puede observar una gran semejanza en la forma de las partículas de carbonato, siendo estas de tipo calcita, además, se determinó la distribución de tamaño de partícula de ambos carbonatos de calcio. En la Figura 20 se observa la comparación de las distribuciones del tamaño de partícula (DTP) de ambos carbonatos.

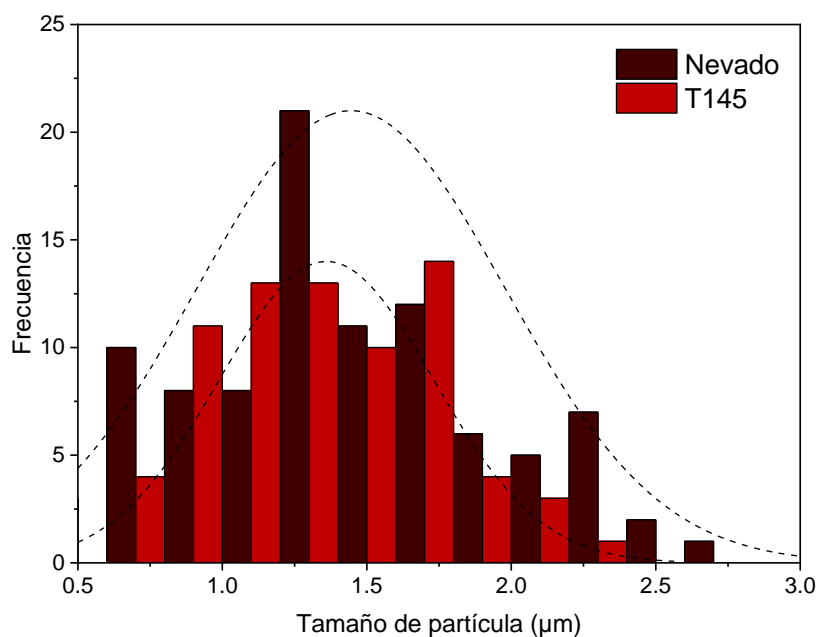


Figura 20. Comparación de la distribución de tamaños de partícula de ambos carbonatos de calcio (T145 y el Nevado).

Para el carbonato de calcio sustraído del T145 se obtuvo un tamaño de partícula promedio de 1.36 µm y para el carbonato de calcio el Nevado se obtuvo un tamaño de partícula promedio de 1.45 µm. De acuerdo con los resultados obtenidos en la caracterización de los carbonatos, se concluye que el carbonato de calcio “el Nevado” será el material utilizado en la preparación de los compuestos, sin que este tenga un efecto significativo durante el proceso de espumado, específicamente, durante la nucleación heterogénea.

5.3 Análisis Reológico

En la Figura 21 se presentan los reogramas de compuestos entrecruzados con T145, en donde en primera instancia, se observa que a mayor cantidad de EPDM existe un incremento en el torque en el primer minuto, este comportamiento se atribuyó a la alta viscosidad del EPDM (viscosidad mooney de 70 ML 1+4 a 125 °C) [29]. Observando que, durante los 15 min de la reacción de entrecruzamiento, el torque se incrementó en todos los casos y es mayor dependiendo de la formulación, así el menor torque máximo (S'_{max}) alcanzado fue para el compuesto de referencia B1.0T145, mientras que el mayor S'_{max} lo presentó la formulación T1.0E30, lo que se atribuyó al incremento de los sitios disponibles para llevar a cabo la reacción de entrecruzamiento como consecuencia de un mayor contenido de EPDM y T145.

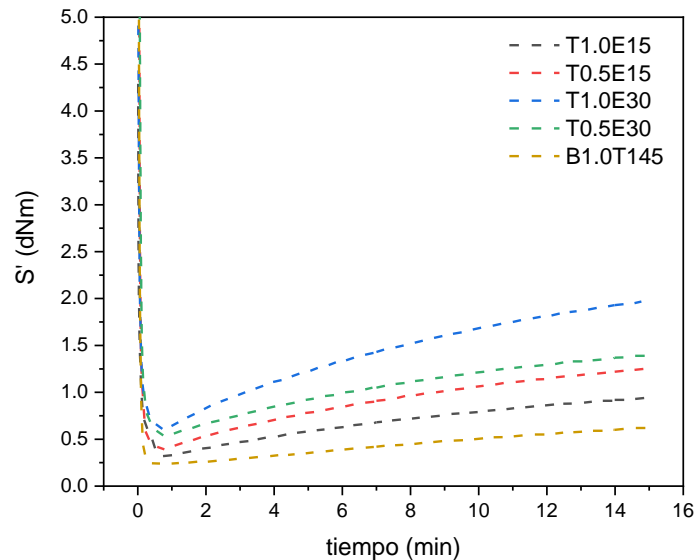


Figura 21. Reogramas de los compuestos entrecruzados con T145.

Sin embargo, en la misma Figura 21 se observó una diferencia significativa en el torque para las formulaciones con 1.0% en peso de T145 con el aumento en el contenido de EPDM, mientras que esta diferencia se reduce cuando se utiliza solamente el 0.5% en peso de T145 no obstante que se incrementó el contenido de EPDM. Esto debido a que un mayor contenido de peróxido en el medio genera más radicales libres para abstraer el hidrógeno, como consecuencia más reacciones entrecruzamiento, que con un bajo contenido de T145 [7].

En el caso de los compuestos entrecruzados con DCP (Ver Figura 22) se observó un incremento más pronunciado en el S'_{max} en el primer minuto y después se va estabilizando hasta los 5 min, este comportamiento se atribuyó a la temperatura de entrecruzamiento (T_{des} del DCP = 150°C), como del $t_{1/2}$ a 1 min reportado por AkzoNobel de 154°C [34], por lo tanto, se esperaría que en los compuestos con DCP alcancen más pronto un mayor S'_{max} que los compuestos entrecruzados con T145 (para T145 la T_{des} es de 185°C y $t_{1/2}$ a 1 min es de 164 °C) [34], ya que la temperatura de operación se estableció a los 180°C para todos los experimentos.

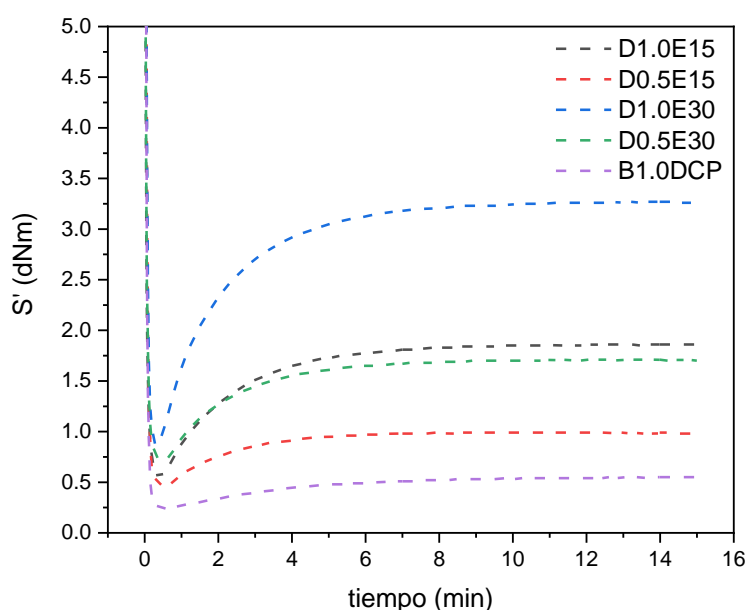


Figura 22. Reogramas de los compuestos entrecruzados con DCP.

Asimismo, se puede observar que los compuestos con 1.0% en peso de DCP presentan un mayor S'_{max} que con un 0.5% en peso, aun incrementando el contenido de EPDM. Esto debido a que con mayor contenido de peróxido en el medio hay más cantidad de radicales libres para abstraer hidrógenos de la mezcla de LDPEr/EPDM.

En la Tabla 9 se muestran los valores de torques S'_{min} y S'_{max} de los compuestos entrecruzados con T145 y DCP, y de los compuestos de referencia, observando que, a mayor cantidad de peróxido y EPDM, como es de esperarse se obtienen los torques más altos, lo que indicó una mayor cantidad de radicales

disponibles en el sistema y además preexisten las insaturaciones internas del dieno ENB, por lo que se prevén reacciones de entrecruzamiento entre macro-radicales EPDM y entre el LDPEr como se muestra en los Esquemas 6 y 7.

Tabla 9. Valores de torques S'min y S'max de los compuestos entrecruzados con T145 y DCP y de los compuestos de referencia.

Compuesto	S'min (dNm)	S'max (dNm)
B1.0T145	0.22	0.63
T0.5E15	0.40	1.23
T0.5E30	0.53	1.38
T1.0E15	0.32	0.94
T1.0E30	0.64	1.96
B1.0DCP	0.25	0.53
D0.5E15	0.59	0.97
D0.5E30	0.73	1.69
D1.0E15	0.56	1.85
D1.0E30	0.92	3.26

Además, es importante mencionar que se realizaron dos replicas más en las pruebas de torque vs tiempo para corroborar que no haya variación en el comportamiento reológico en cada experimento, estas curvas se empalmaron lo que indicó que el concentrado de los peróxidos y aditivos fue certero para la formulación y homogenización de los compuestos.

5.4 Espectros FTIR-ATR de compuestos espumados

Aunque en la literatura se ha reportado que las técnicas espectroscópicas no son factibles en la caracterización de materiales vulcanizados o entrecruzados, debido a la insolubilidad de las muestras o la falta de sensibilidad de las técnicas espectroscópicas (IR, RMN, Raman), hay trabajos que logran buenos resultados en cuanto a la obtención de información espectral en elastómeros y reacciones de entrecruzamiento mediante la técnica de FTIR-ATR [12,35,36]. En este sentido, se analizaron los compuestos espumados mediante dicha técnica, por otro lado, en el apéndice A se muestran los espectros de los aditivos o cargas inorgánicas y de los polímeros empleados.

En la Figura 23 se muestran los espectros de los compuestos entrecruzados y espumados con T145, analizando las bandas más importantes observadas en los espectros. Por ejemplo, las bandas a 1673 y 1603 cm^{-1} se atribuyeron a presencia de los enlaces C=C debido a la abstracción del hidrógeno alílico del ENB, indicando entrecruzamiento por parte del EPDM mediante la formación de enlaces de tipo alilo/alilo, alilo/alquilo por combinación o alilo/alqueno por adición (Ver Esquema 7).

La banda a 1377 cm^{-1} se atribuyó a formación de grupos metilos CH_3 del LDPEr y del EPDM [37]. También se observa una región de 1200-1000 cm^{-1} asociada a entrecruzamiento o formación de enlaces C-C [12], la banda a 874 cm^{-1} (Ver Figura 19d) se atribuyó al modo de vibración: flexión fuera del plano de iones del polimorfo calcita [38], asimismo, se observó que la banda a 808 cm^{-1} del enlace C-H de estiramiento del ENB disminuyó ligeramente debido a que hay sitios en donde no se abstrae este hidrógeno para forma entrecruzamiento sino por otros sitios.

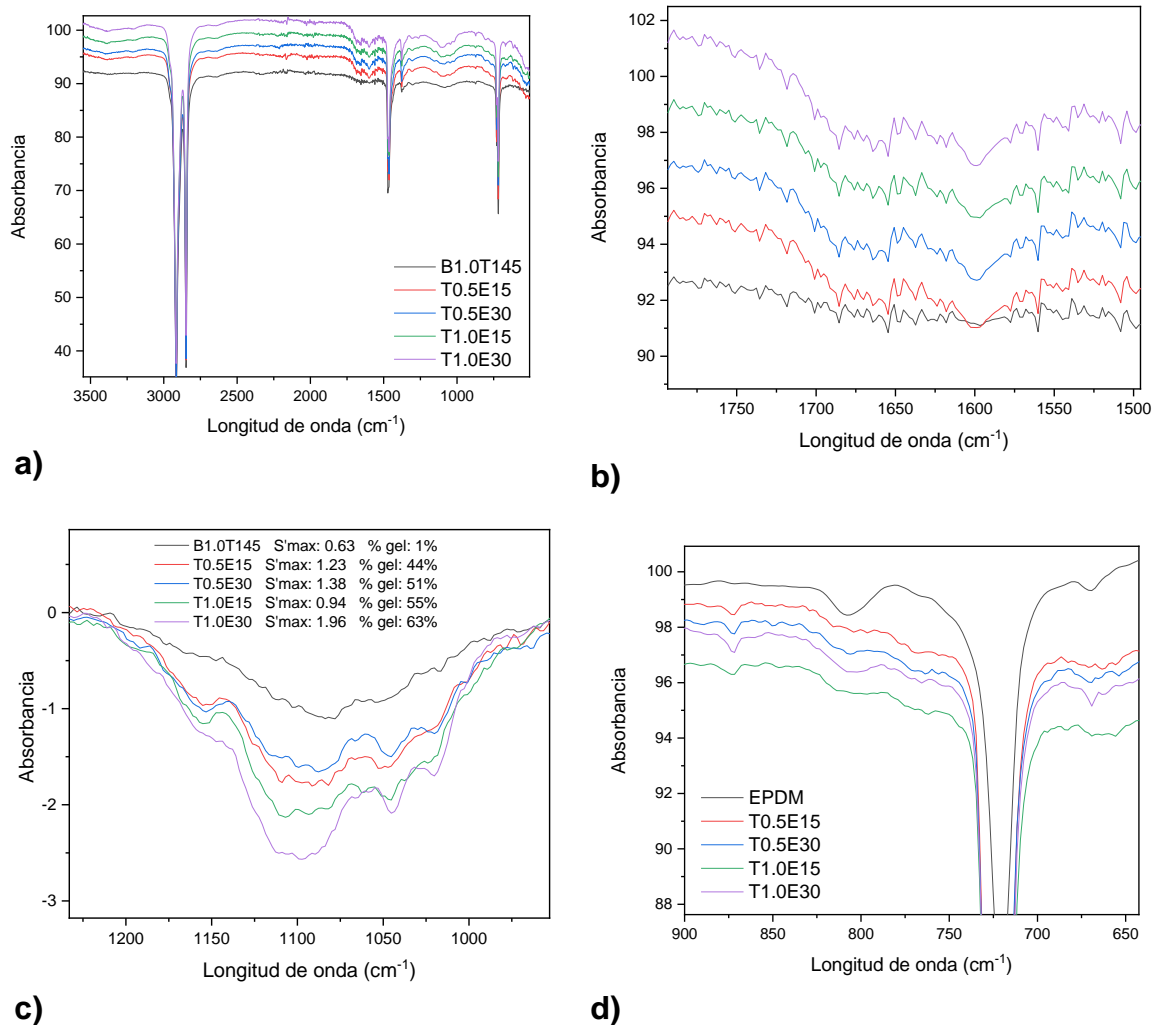


Figura 23. a) Espectros de los compuestos entrecruzados con T145 b) ampliación de la región 1750-1500 cm⁻¹ atribuido a presencia de enlaces C=C c) ampliación de la región 1200-950 cm⁻¹ atribuida a formación de enlaces C-C d) ampliación de la región 900-650 cm⁻¹ y visualización de la banda 808 cm⁻¹.

Finalmente se observa que las bandas correspondientes a los grupos metilenos CH₂, es decir, la banda a 2919 cm⁻¹ (estiramiento simétrico), 2852 cm⁻¹ (estiramiento asimétrico), 1468 cm⁻¹ (modo de vibración tijera) y 724 cm⁻¹ (modo de vibración oscilante) correspondientes al LDPEr y EPDM disminuyeron significativamente con respecto a los polímeros base, lo cual se atribuyó a formación de entrecruzamiento mediante estos sitios.

En el caso de los compuestos entrecruzados con DCP (Ver Figura 24) se observó un comportamiento similar a los compuestos con T145 de las bandas antes mencionadas, Las bandas a 1673 cm⁻¹ y 1603 cm⁻¹ atribuidas a la presencia de

enlaces C=C debido a la abstracción del hidrógeno lábil del dieno ENB, la banda a 1265 cm^{-1} se observa más para el compuesto D1.0E15 indicando que no hubo completa disociación del DCP, en la región desde los $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ se atribuyó a entrecruzamiento debido a formación de enlaces C-C [12], por otra parte, la banda a 874 cm^{-1} (Ver Figura 24d) corresponde al modo de vibración: flexión fuera del plano de iones del polimorfo calcita [38].

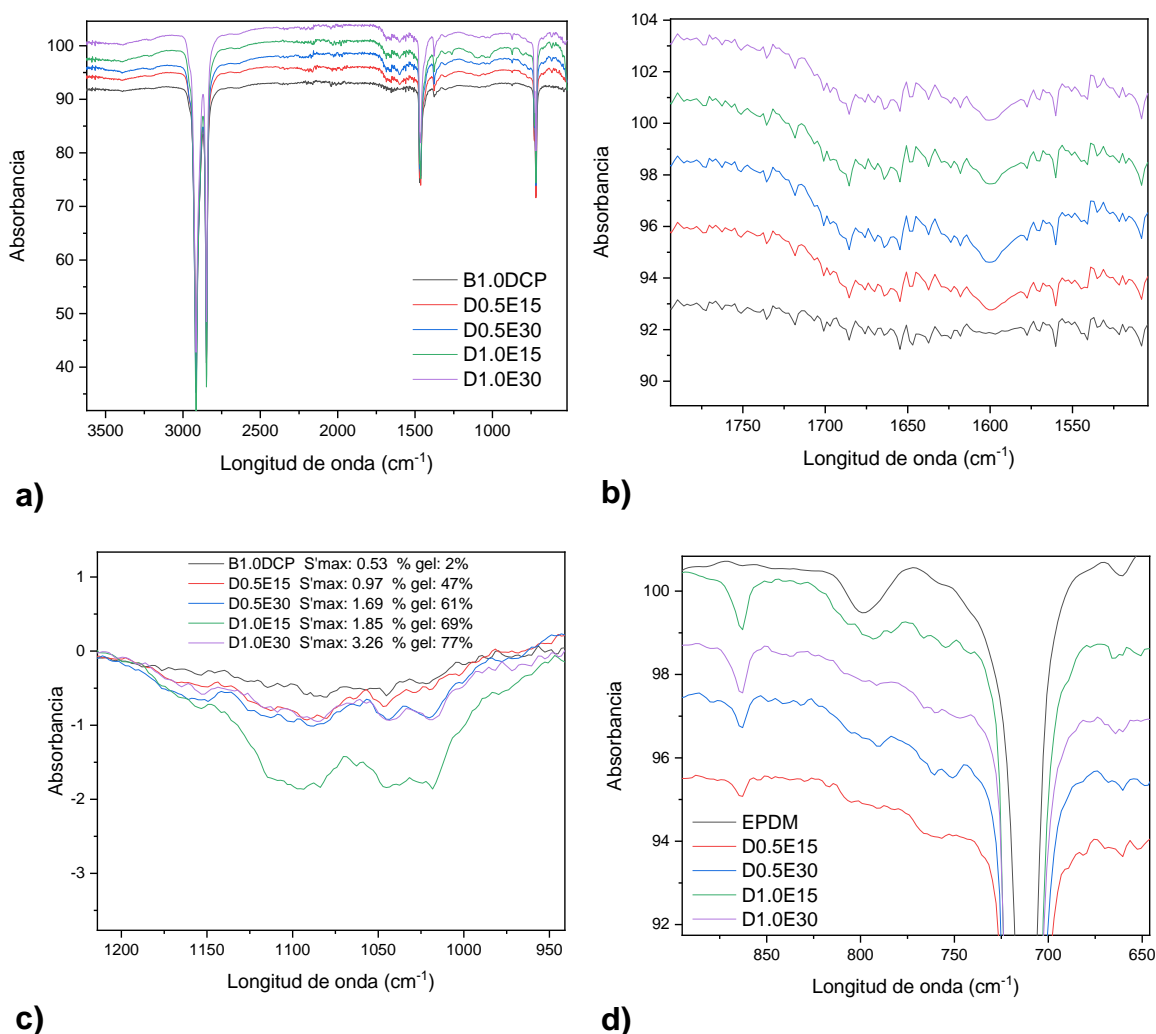


Figura 24. a) Espectros de los compuestos entrecruzados con DCP b) ampliación de la región $1750\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ atribuido a presencia de enlaces C=C c) ampliación de la región de $1200\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ atribuido a formación de enlaces C-C d) ampliación de la región $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ y visualización de la banda 808 cm^{-1} .

La banda de absorción a 808 cm^{-1} observada en la Figura 24d atribuida al enlace de estiramiento C-H del dieno ENB disminuyó considerablemente en todos los compuestos con respecto al EPDM puro. De igual manera se observó que las bandas correspondientes a los grupos metilenos CH_2 disminuyeron significativamente; las bandas a 2919 cm^{-1} (estiramiento simétrico), 2852 cm^{-1} (estiramiento asimétrico), 1468 cm^{-1} (modo de vibración tijera) y 724 cm^{-1} (modo de vibración oscilante), lo cual se atribuyó a la formación de enlaces C-C debido al entrecruzamiento mediante estos sitios.

A partir de lo previsto se puede decir que las bandas de absorción observadas en los espectros de FTIR de las Figuras 23 y 24 concuerdan con los mecanismos que se mencionaron en los antecedentes, indicando principalmente entrecruzamiento de los diferentes sitios de la mezcla LDPEr/EPDM.

La banda a 808 cm^{-1} correspondiente al hidrógeno de estiramiento del dieno ENB disminuyó lo que sugiere que, si hubo entrecruzamiento por parte del dieno. Además, la región entre los $1200\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ se relaciona con los % en gel obtenidos experimentalmente y el S'_{max} obtenido en reometría, a excepción de los compuestos T0.5E15 y D1.0E15 que muestran mayor intensidad que las demás.

5.5 Análisis morfológico mediante SEM de compuestos espumados del DOE

Todas las imágenes de los experimentos espumados fueron adquiridas a $50000\times$ de magnificación a excepción de los compuestos referencia que fueron a $30000\times$ (con T145) y $27000\times$ (con DCP) de magnificación. El análisis se realizó primero para los compuestos entrecruzados con T145 y después con los compuestos entrecruzados con DCP.

La Figura 25a corresponde al compuesto de referencia B1.0T145, observando en la micrografía un TCP relativamente grande, el cual fue de $390\text{ }\mu\text{m}$, En la Figura 25b se muestra su DTC que se encuentra en un intervalo entre $100\text{-}800\text{ }\mu\text{m}$, por otro lado, el espesor de la pared celular promedio (EPCP) fue de $26\text{ }\mu\text{m}$ lo que resultó de la cantidad de peróxido empleado (1% relativamente alta) y la naturaleza del LDPEr, es decir, que la baja viscosidad del LDPEr en las paredes celulares no

proporcionó de una resistencia uniforme a la expansión de la celda, lo que originó coalescencia en algunas secciones, obteniendo una baja densidad celular, celdas grandes y una mayor densidad [7,39] (Ver Tabla 10) este comportamiento se encuentra altamente correlacionado con los resultados obtenidos en reometría con un S'_{max} de 0.63 dNm, además del % en gel obtenido del 1%.

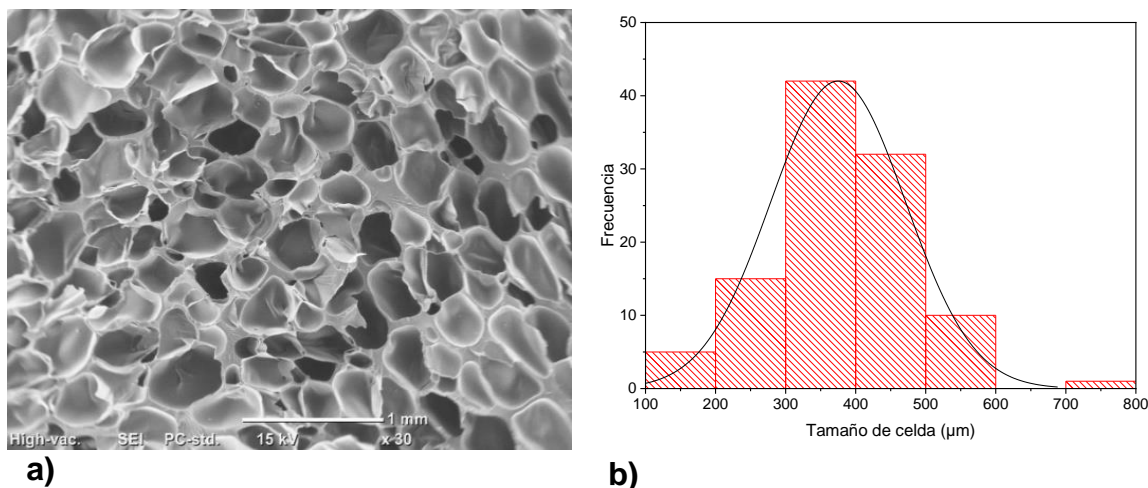
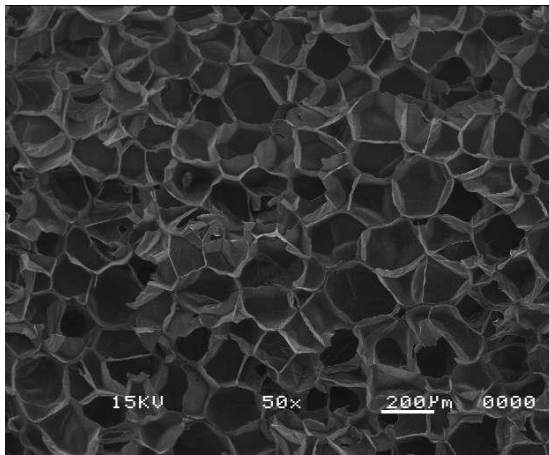
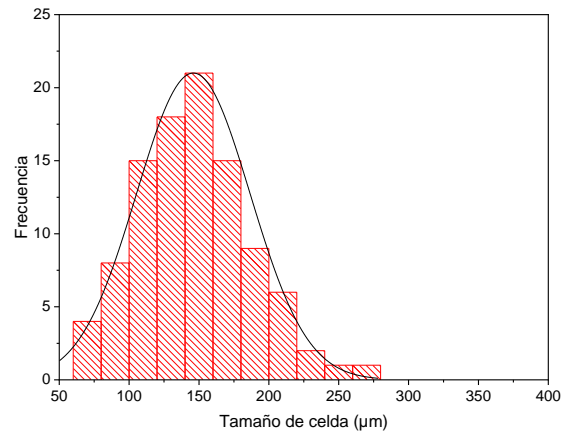


Figura 25. a) Micrografía del compuesto de referencia B1.0T145 entrecruzado con T145 b) su DTC.

En la Figura 26a del compuesto T0.5E15 se observa que al disminuir el contenido de T145 al 0.5% y agregar un 15% de EPDM, la DTC es más estrecha (Ver Figura 26b) en un intervalo desde 50-275 μm, lo que generó un TCP de 146 μm y un EPCP de 11 μm. Este hecho se atribuyó a la presencia del EPDM y a la cantidad de agente entrecruzante empleado lo redujo aún más el tamaño de celda, ya que como se observó en el reograma (Figura 21) alcanzó un S'_{max} de 1.23 dNm, lo que indicó un mayor entrecruzamiento que el compuesto referencia y por lo tanto una mayor restricción durante la expansión de las celdas y menor coalescencia de estas.



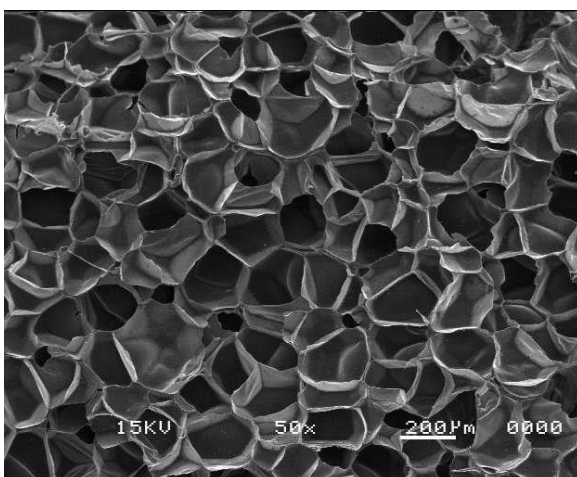
a)



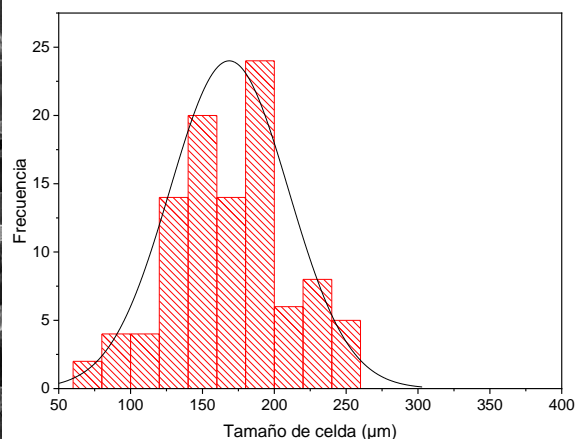
b)

Figura 26. a) Micrografía del compuesto T0.5E15 entrecruzado con T145 b) su DTC.

Por otra parte, en la Figura 27a se observa la micrografía del compuesto T0.5E30 en donde se agregó un 30% en peso de EPDM, observando en la Figura 27b su respectiva DTC en un intervalo desde 50-250 μm , obteniendo un TCP de 169 μm y un EPCP de 9 μm , esto se atribuyó a que hubo un consumo completo de radicales del T145, dejando sitios libres para abstraer hidrógenos lábiles del EPDM, como consecuencia aumentó el tamaño de celda, asimismo, el S'_{max} que alcanzó este compuesto fue de 1.38 dNm, relativamente alto, lo que indicó que si hubo un mayor entrecruzamiento que el compuesto anterior.



a)



b)

Figura 27. a) Micrografía del compuesto T0.5E30 entrecruzado con T145 b) su DTC.

De la Figura 28a se muestra la micrografía del compuesto T1.0E15 y en la Figura 28b su respectiva DTC en un intervalo más alto entre 50-400 μm , es decir, que al incorporar un 15% de EPDM a la matriz de LDPEr utilizando un 1.0% en peso de T145, tiende a aumentar el TCP hasta 181 μm , este comportamiento es debido a que se generan más radicales para abstraer hidrógenos de la mezcla LDPEr/EPDM, lo que promueve la selectividad para formar el entrecruzamiento mediante los distintos sitios como se mencionó en el Esquema 6 y 7. Asimismo, se observó que el EPDM provee de una mayor viscosidad a la mezcla lo que se ve reflejado en el EPCP el cual fue de 11 μm . Además, el S'_{max} que alcanzó fue de 0.94 dNm lo que indicó un entrecruzamiento relativamente bajo, por lo tanto, es de esperar un TCP más alto.

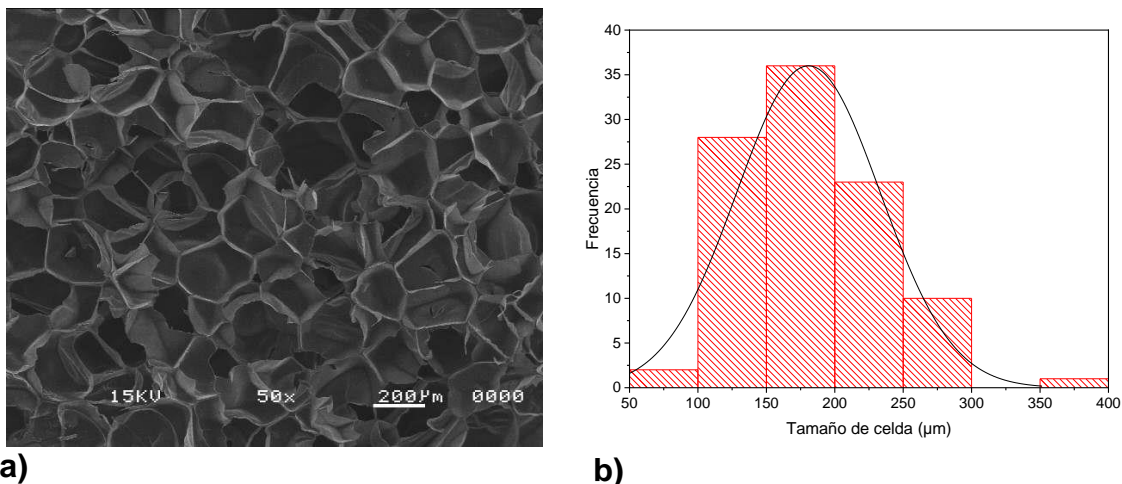


Figura 28. a) Micrografía del compuesto T1.0E15 entrecruzado con T145 b) su DTC.

En la Figura 29a se muestra la micrografía del compuesto T1.0E30 entrecruzado con T145 y en la Figura 29b su respectiva DTC, esta última se observó más estrecha en un intervalo entre 50-200 μm , siendo el TCP obtenido de 132 μm y el EPCP fue de 9 μm . los resultados de este compuesto son los esperados debido a los altos contenidos tanto de agente entrecruzante como de EPDM, esto permitió un entrecruzamiento que restringió el crecimiento de celdas, logrando un menor tamaño de celda [40], además, el S'_{max} alcanzado fue de 1.96 dNm lo que indicó un mayor entrecruzamiento y por ende una disminución del TCP.

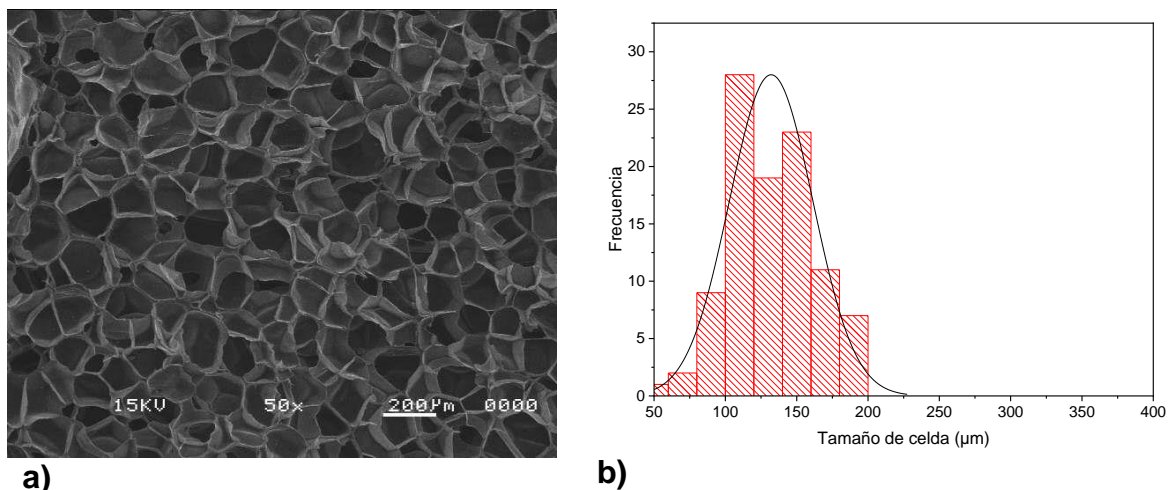


Figura 29. a) Micrografía del compuesto T1.0E30 entrecruzado con T145 b) su DTC.

En general, se puede hacer énfasis en los mecanismos de entrecruzamiento descritos anteriormente, recordando que el compuesto referencia B1.0T145 obtuvo celdas más grandes debido a la baja viscosidad del LDPEr, por otra parte, los sitios para abstraer el hidrógeno del EPDM aumentaron las reacciones de entrecruzamiento y en su defecto hubo una reducción del tamaño celda, debido a que aportó de viscosidad al LDPEr, como consecuencia hubo una mayor resistencia a la expansión, es por lo que disminuyó tanto el TCP como el EPCP durante el proceso de expansión de las celdas. Asimismo, se observó que, a mayores contenidos de T145, el tamaño de celda disminuyó (Ver Figura 29 y 30) debido a que los radicales son de menor el impedimento estérico (Ver Esquema 3), este efecto hizo más favorable la abstracción de hidrógenos de la mezcla de LDPEr/EPDM. Por otra parte, en la Tabla 10 se muestran los resultados obtenidos del % en gel, el EPCP y el TCP de los compuestos entrecruzados con T145.

Tabla 10. Resultados obtenidos del porcentaje en gel, el EPCP y el TCP de los compuestos entrecruzados con T145.

Compuesto	% en gel	EPCP	TCP (μm)
B1.0T145	1%	26	390
T0.5E15	44%	11	146
T0.5E30	51%	9	169
T1.0E15	55%	12	181
T1.0E30	63%	9	132

Por otra parte, en la Figura 30a se muestra la micrografía del compuesto referencia (B1.0DCP) entrecruzado con DCP, y en la Figura 30b su respectiva DTC. El TCP en este compuesto fue de 424 μm y el EPCP de 29 μm e igualmente se puede correlacionar con la naturaleza del LDPEr y los resultados reológicos que mostraron un S'_{max} de 0.53 dNm y el % en gel, el cual fue de un 2%.

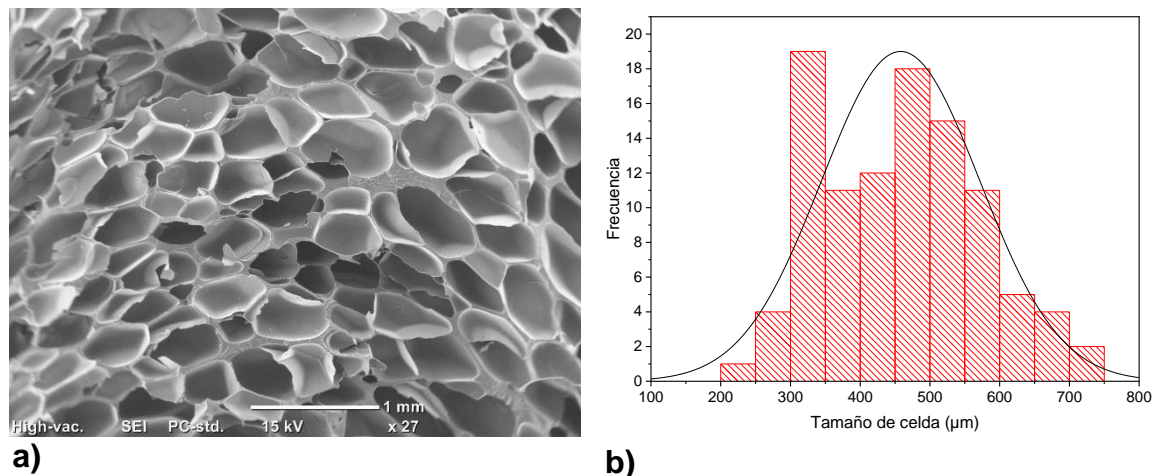


Figura 30. a) Micrografía del compuesto referencia B1.0DCP entrecruzado con DCP b) su DTC.

En la Figura 31a se muestra la micrografía del compuesto D0.5E15 entrecruzado con DCP y en la Figura 31b su respectiva DTC en un intervalo desde 100-300 μm , obteniendo un TCP de 186 μm y un EPCP de 10 μm , es decir, que al disminuir el contenido de DCP y agregando un 15% en peso de EPDM disminuyó el tamaño de celda significativamente, esto se puede atribuir a que hubo un consumo completo

del DCP, dejando sitios libres para abstraer hidrógenos lábiles. El S'_{max} alcanzado en este compuesto fue de 0.97 dNm lo que indicó un bajo entrecruzamiento.

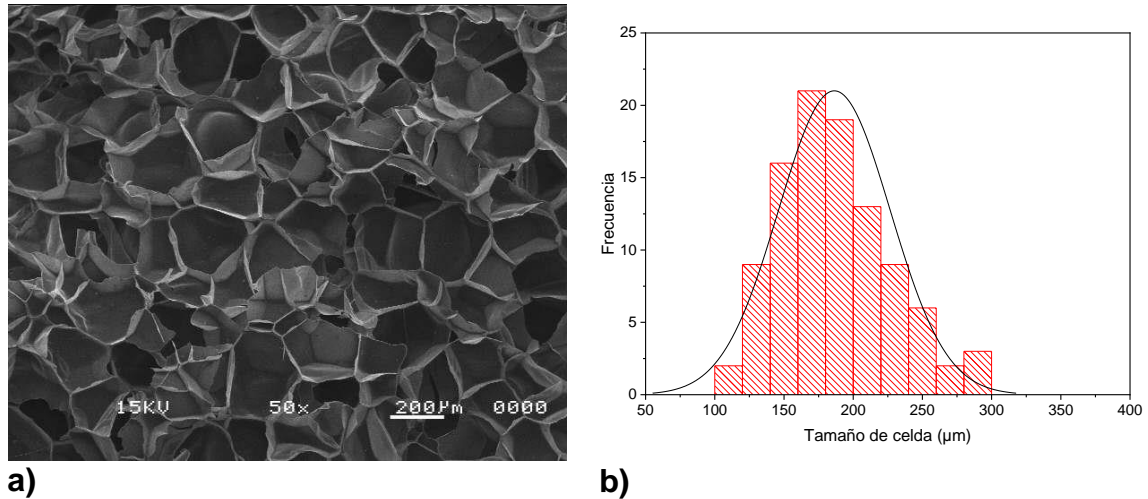
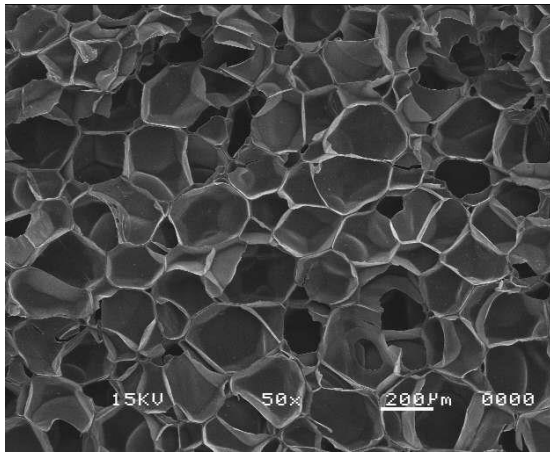
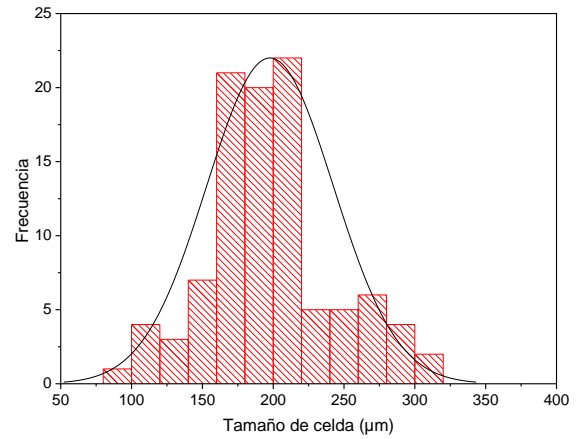


Figura 31. a) Micrografía del compuesto D0.5E15 entrecruzado con DCP b) su DTC.

En Figura 32a se presenta la micrografía del compuesto D0.5E30 y en la Figura 32b su respectiva DTC, se observó que al aumentar el contenido de EPDM su DTC se encontró en un intervalo entre los 100-300 μm, el TCP fue de 198 μm y el EPCP fue de 8 μm, el TCP más alto en todos los compuestos, observando este incremento al agregar más EPDM. El S'_{max} alcanzado fue de 1.69 dNm. Esto indicó que si hubo mayor entrecruzamiento que el compuesto anterior (D0.5E15) pero no hubo una disminución del TCP como se esperaba, esto es debido a que hubo un consumo completo de radicales cumiloxi, quedando sitios para abstraer hidrógenos lábiles, lo que resultó del aumento del TCP.



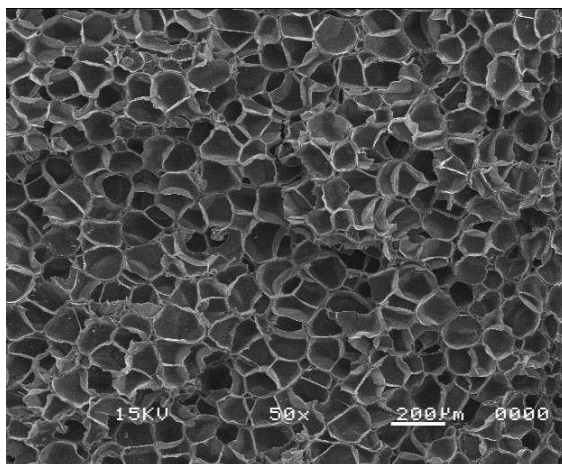
a)



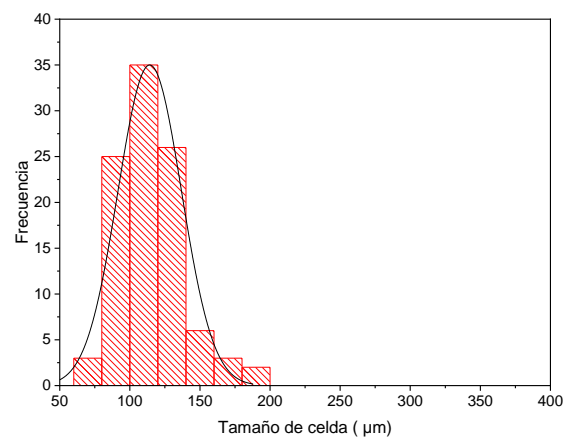
b)

Figura 32. a) Micrografía del compuesto D0.5E30 entrecruzado con DCP b) su DTC.

Por otro lado, se presentan los compuestos entrecruzados con DCP al 1.0% en peso, para el caso del compuesto D1.0E15 se observó una considerable reducción del tamaño de celda (Ver Figura 33a) y en la Figura 33b se muestra su DTC, observando que es más estrecha, en un intervalo entre 80-130 µm, obteniendo un TCP de 114 µm y un EPCP de 9 µm. Esto se atribuyó a que con un alto contenido de DCP y 15% de EPDM fue suficiente para restringir el crecimiento de celdas de la mezcla LDPEr/EPDM (85/15) por el entrecruzamiento alcanzado, logrando obtener un menor tamaño de celda [39,40]. Además, el S_{max} alcanzado fue de 1.85 dNm, indicando un entrecruzamiento relativamente alto.



a)



b)

Figura 33. a) Micrografía del compuesto D1.0E15 entrecruzado con DCP b) su DTC.

En la Figura 34a se muestra el compuesto D1.0E30 y en la Figura 34b su respectiva DTC, obteniendo un TCP de 145 μm y un EPCP de 10 μm , en un intervalo entre 80-200 μm . Se esperaría que el tamaño celda fuera menor para este compuesto debido a la mayor cantidad de EPDM (30%), sin embargo, no fue así, sino que aumentó el tamaño de celda, no obstante, el máximo torque alcanzado en este compuesto fue de 3.26 dNm, esto sugiere que el efecto del EPDM sobre el TCP y demás parámetros morfológicos ya no es significativo, esto se atribuyó al mayor impedimento estérico de los radicales cumiloxi para abstraer hidrógenos alílicos de la instauración del ENB a mayor contenido de EPDM o en su defecto, la afinidad de entrecruzar por sitios de grupos alquilo. Por otro lado, en la Tabla 11 se muestran los resultados del % en gel, el EPCP y el TCP de los compuestos entrecruzados con DCP.

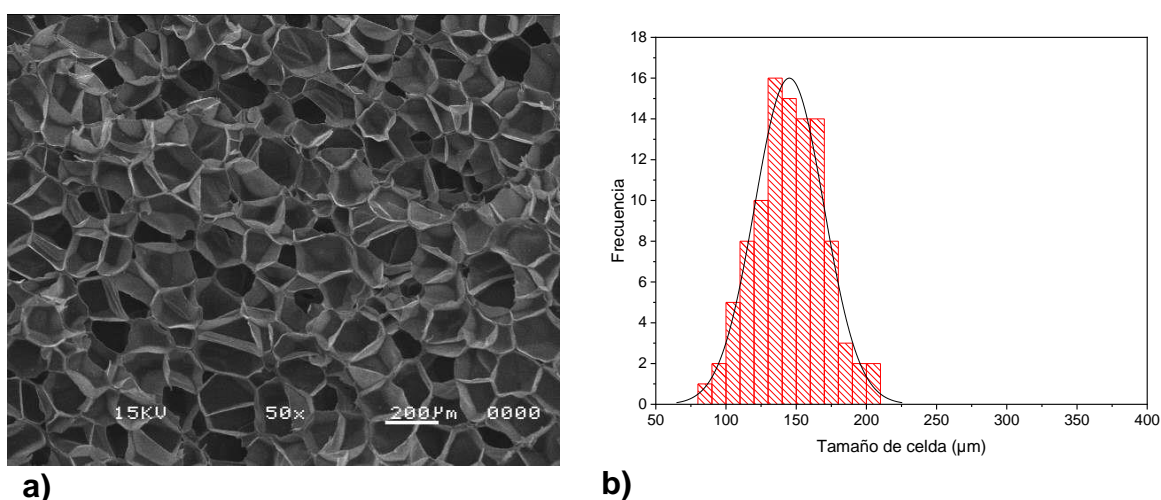


Figura 34. a) Micrografía del compuesto D1.0E30 entrecruzado con DCP y b) su DTC.

Tabla 11. Resultados obtenidos del porcentaje en gel, el EPCP y el TCP de los compuestos entrecruzados con DCP.

Compuesto	% en gel	EPCP	TCP (μm)
B1.0TDCP	2%	29	424
D0.5E15	47%	10	186
D0.5E30	61%	8	198
D1.0E15	69%	9	114

D1.0E30	77%	10	145
---------	-----	----	-----

Se puede observar en los compuestos entrecruzados con DCP que al incorporar el EPDM a la matriz del LDPEr contribuyó con mayor viscosidad y de sitios lábiles para abstraer hidrógenos lo que favorece el entrecruzamiento, reduciendo el TCP hasta de un 73% en comparación con el compuesto referencia.

Por otra parte, al emplear altos contenidos de EPDM (30%) se observó una tendencia al aumento del tamaño de celda, esto se atribuyó a que el DCP fue mezclado en el LDPEr, el cual debido a sus ramificaciones es más susceptible al entrecruzamiento [41], por lo tanto, es de esperar que hubo más afinidad para entrecruzar por la fase continua, ya que tuvo más tiempo de mezclado. Además, es de considerar el impedimento estérico del dieno ENB como de los radicales cumiloxi del DCP, lo cual indicaría una mayor dificultad para abstraer hidrógenos alílicos. Para observar de mejor manera el efecto del EPDM como del tipo y contenido de agente entrecruzante sobre el TCP en la Figura 35 se presenta el gráfico de dispersión de todos los compuestos espumados con su respectivo compuesto de referencia.

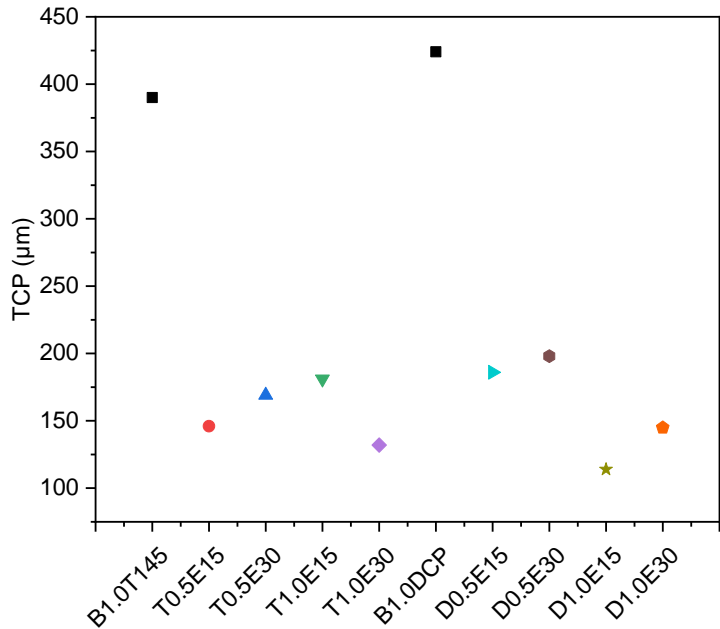


Figura 35. Efecto del contenido de EPDM, tipo y contenido de agente entrecruzante sobre el TCP de todos los compuestos espumados.

5.6 Relación de los parámetros morfológicos obtenidos del DOE.

En la Tabla 9 se presentan los resultados de la densidad y el TCP de los compuestos espumados. La densidad aparente del sólido y espuma se determinaron mediante pruebas ASTM D 792 y 3575 respectivamente. La densidad relativa de las espumas es el cociente entre la densidad aparente de la espuma y la densidad aparente en sólido y esta se debe mostrar para referirnos a los compuestos espumados, la cual es adimensional.

En la Figura 36 se muestra el efecto del contenido de EPDM sobre la densidad y el TCP de los compuestos entrecruzados con T145, observando que tanto la densidad como el tamaño de celda disminuyeron al incorporar 15% en peso de EPDM a la matriz del LDPEr con respecto al compuesto de referencia, cuando se agrega un 30% en peso de EPDM se observó en los compuestos con 0.5% en peso de T145 que aumentó ligeramente el TCP y la densidad disminuyó hasta un punto de la gráfica en donde se cruzaron los valores de tal manera que si invirtieron el valor tanto de densidad como del TCP, esto se atribuyó a que con un 0.5% de T145 hay un consumo más rápido de los radicales, dejando sitios libres para abstraer hidrógenos del EPDM. Por otro lado, en los compuestos con 1.0% en peso de T145, el TCP siguió disminuyendo y la densidad relativa aumentó ligeramente debido a que los radicales generados por el T145 son de menor impedimento estérico y facilitan la abstracción del hidrógeno de las diferentes vías de la mezcla de LDPEr/EPDM. En la Tabla 12 se muestran los resultados obtenidos de las densidades de los compuestos entrecruzados con T145.

Tabla 12. Densidades de los compuestos entrecruzados y espumados con T145.

Compuestos	Densidad aparente en sólido (g/cm ³)	Densidad aparente de espuma (g/cm ³)	Densidad relativa
B1.0T145	0.9334	0.2742	0.2938
T0.5E15	0.9265	0.1152	0.1243
T0.5E30	0.9269	0.1049	0.1131
T1.0E15	0.9401	0.1071	0.1139
T1.0E30	0.9305	0.1142	0.1227

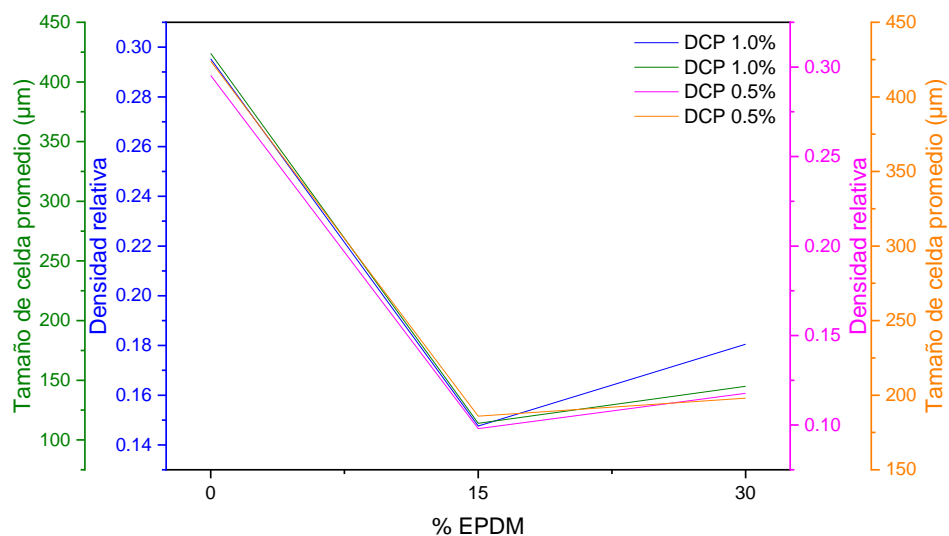


Figura 36. Efecto del contenido de EPDM sobre la densidad-TCP de los compuestos entrecruzados con T145.

En el caso de los compuestos espumados y entrecruzados con DCP (Ver Figura 37), se observó que la densidad como el tamaño de celda también disminuyeron al incorporar un 15% de EPDM a la matriz del LDPEr en todos los experimentos con respecto al compuesto de referencia, destacando el compuesto D0.5E15 y D1.0E15 por obtener un valor de 0.0980 en densidad y 114 µm en TCP respectivamente, esto es debido primeramente a una baja cantidad de DCP empleada, es decir, hubo un consumo completo de radicales cumiloxi, por lo tanto, el TCP fue uno de los más altos (186 µm) y en su defecto la densidad disminuyó para el compuesto D0.5E15, por otro lado, una mayor cantidad de DCP, generó más radicales para abstraer hidrógenos y un mayor grado de entrecruzamiento [7], lo que resultó de un TCP de 114 µm para el compuesto D1.0E15. Sin embargo, al incorporar un 30% de EPDM se observa un aumento más pronunciado en los valores del TCP y la densidad y el punto en donde se invirtieron estos valores es más próximo (Ver Figura 37), debido a que con un mayor contenido de EPDM dificultó la abstracción del hidrógeno aumentando el tamaño de celda debido a que es más preferente abstraerlos por los grupos alquilo. En la Tabla 13 se muestran los resultados obtenidos de las densidades de los compuestos entrecruzados con DCP.

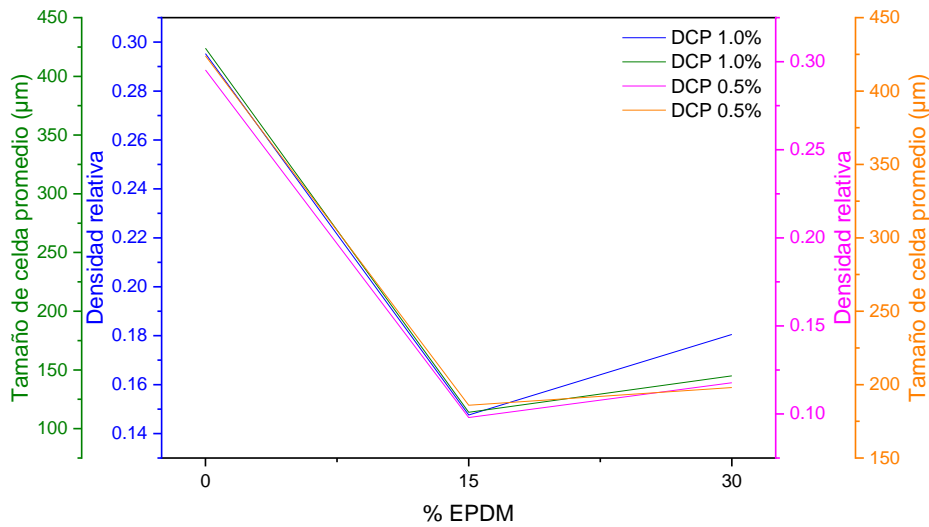


Figura 37. Efecto del contenido del EPDM sobre la densidad-TCP de los compuestos espumados con DCP.

Tabla 13. Densidades de los compuestos entrecruzados con DCP.

Compuestos	Densidad aparente en sólido (g/cm^3)	Densidad aparente de espuma (g/cm^3)	Densidad relativa
B1.0DCP	0.9324	0.2753	0.2953
D0.5E15	0.9411	0.0923	0.0980
D0.5E30	0.9054	0.1066	0.1177
D1.0E15	0.9242	0.1365	0.1476
D1.0E30	0.9422	0.1701	0.1805

Por otra parte, en la Figura 38 (a, b, c y d) se muestra el efecto del contenido de EPDM sobre los parámetros morfológicos obtenidos, % en gel, TCP, densidad celular y relación de expansión en volumen (VER). De manera general se observó que todos los parámetros se relacionaron entre sí. Por ejemplo, si el % en gel fue relativamente mayor (por encima de un 65%), el TCP debió ser menor, como consecuencia la densidad celular aumentó y la relación de expansión en volumen debió ser menor, esta correlación se observó en la Figura 27 (a, b, c y d).

En la Figura 38a observó que al agregar un 15% en peso de EPDM a la matriz del LDPEr aumentó significativamente el % en gel en todos los compuestos, y al agregar un 30% en peso de EPDM incrementó, pero en menor medida, este hecho se relacionó con lo reportado por Senna, un mayor contenido de EPDM incrementó el % en gel, atribuido a la mayor cantidad de sitios disponibles para que se lleve a cabo el entrecruzamiento químico [31].

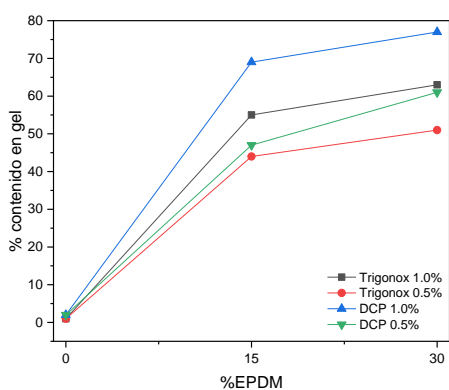
En la Figura 38b se observó una disminución en el TCP para todos los experimentos al incorporar un 15% en peso de EPDM a la matriz de LDPEr. Sin embargo, al agregar un 30% en peso de EPDM aumentó el tamaño de celda a excepción del compuesto T1.0E30, lo cual se atribuyó tanto al mayor contenido de Trigonox (1%) como de EPDM (30%), un contenido mayor de estos factores influyó en la disminución del tamaño de celda, una mayor densidad celular, un mayor % en gel y la disminución de la VER, además en este compuesto se obtuvo un S'_{max} de 1.96 dNm, es decir, que hubo un entrecruzamiento relativamente alto lo que generó la disminución del TCP.

Sin embargo, se observó que aumentó ligeramente el tamaño de celda con el incremento del % en gel, lo cual no concuerda del todo con la teoría, donde a mayor % en gel, menor será el tamaño de celda, ya que la red de entrecruzamiento actúa como restricción del crecimiento celular, por lo que se sugirió que hay un límite para restringir el crecimiento celular debido a la naturaleza de los polímeros y el sistema en general.

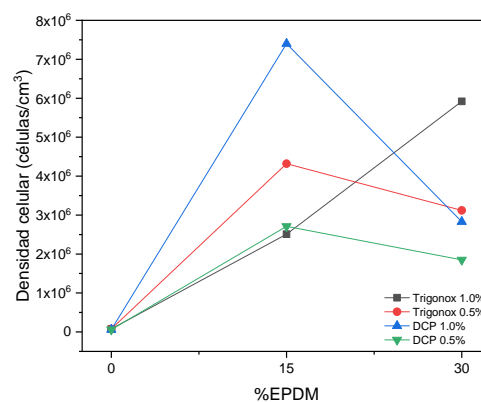
L. Oliveira mencionó que un mayor % en gel reduce la expansión en volumen del agente espumante, como consecuencia se reduce el tamaño de celda, pero esta última dependerá de la naturaleza de los polímeros, su viscosidad y su retención del gas en la matriz polimérica [23,39]. Esto justifica el menor % en gel obtenido en los compuestos de referencia. Por otro lado, se consideró lo reportado por R. Orza sobre la heterogeneidad en la formación de redes de entrecruzamiento del EPDM por los distintos sitios presentes para abstraer el hidrógeno (grupos secundario y terciario de la cadena etílica del EPDM y del dieno ENB) [42], esto justificaría el incremento del tamaño de celda con un 30% de EPDM, considerando también los sitios del LDPEr.

En la gráfica 38c se observó que en todos los experimentos aumentó la cantidad de celdas por unidad de volumen al incorporar un 15% en peso de EPDM, sin embargo, al agregar un mayor contenido (30% en peso de EPDM) la cantidad de celdas disminuyó, esto se atribuyó a la posible heterogeneidad para entrecruzar la mezcla de LDPEr/EPDM, lo que generó en algunos sitios el efecto de coalescencia, como consecuencia hubo un incremento en el tamaño de celda, a excepción de los compuestos con T145 al 1% que presentan una tendencia lineal. El intervalo de densidad celular obtenida osciló sobre los 10^6 células/cm³, lo cual es un resultado esperado, ya que esto aumenta la nucleación celular al incorporar el EPDM.

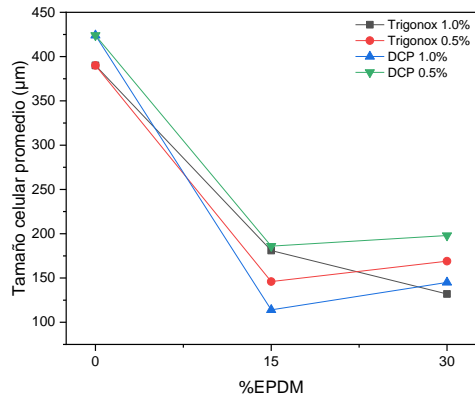
En la gráfica 38d inicialmente el compuesto de referencia presentó un valor de VER=3, lo que indicó que este material expandió 3 veces el volumen inicial en el material sólido, después al agregar un 15% en peso de EPDM la VER aumentó abruptamente, atribuido a la viscosidad del EPDM que proporcionó de una resistencia a la expansión en la pared de las celdas, sin embargo, al agregar un 30% en peso de EPDM la VER disminuyó ligeramente, a excepción del compuesto T0.5E30, esto es debido a que el % en gel fue menor para estos compuestos (44% para T0.5E15 y 51% para T0.5E30) en comparación con los demás, es decir, tuvo menor entrecruzamiento lo que permitió un aumentó en la VER.



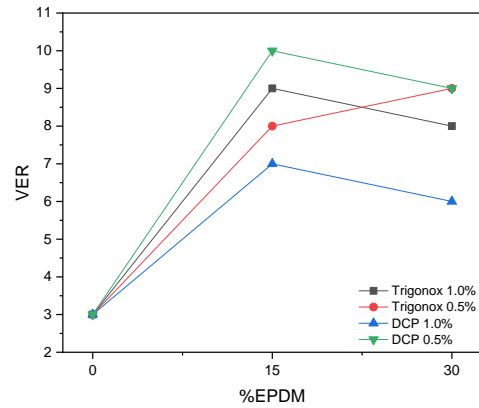
a)



c)



b)



d)

Figura 38. Efecto del contenido de EPDM sobre a) % en gel, b) TCP (μm), c) densidad celular ($\text{células}/\text{cm}^3$) y d) relación de expansión en volumen (VER).

5.6.1 Validación del análisis estadístico del DOE mediante los parámetros morfológicos del compuesto espumado seleccionado.

En este apartado se realizó un análisis estadístico mediante el programa Minitab del diseño de experimentos establecido, la variable respuesta seleccionada en este caso fue el TCP, la cual se observó que presentó mayor variación.

En la Figura 39 se muestra el gráfico de efectos principales de cada factor sobre el TCP, en el cual se destacó como factor de mayor influencia el contenido de agente entrecruzante. Lo anterior sin descartar la ligera influencia que presentaron tanto el contenido de EPDM como el tipo de agente entrecruzante. Sin embargo, con estas gráficas se corroboró la poca influencia del contenido de EPDM sobre el TCP, como se analizó previamente. Una baja influencia de una variable en este análisis estadístico se verá representada como una pendiente no pronunciada, por otro lado, una pendiente más pronunciada positiva o negativa indica una mayor influencia de la variable o factor, como se muestra en el Figura 39.

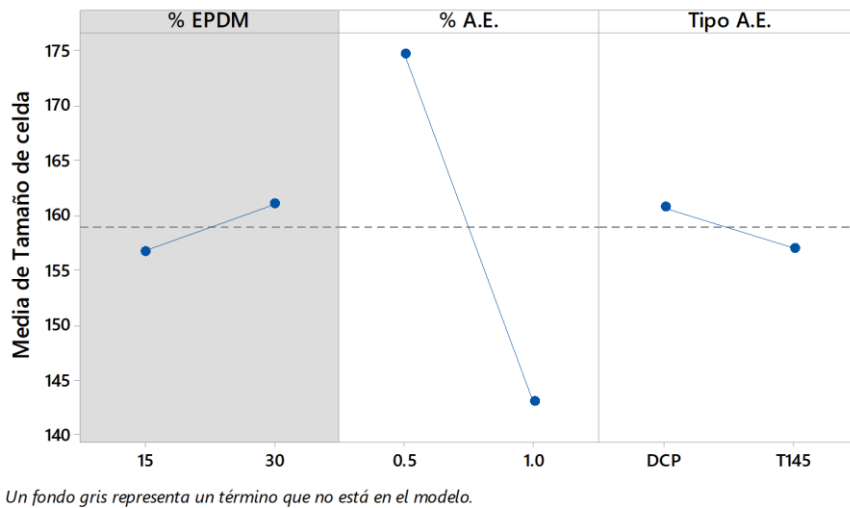


Figura 39. Gráfico de efectos principales del TCP.

Sin embargo, en la Figura 40 se muestra el gráfico de interacciones para el TCP, el cual muestra todas las posibles interacciones que hay en el diseño de experimentos, destacando las gráficas con interacciones más fuertes, es decir, en donde las líneas se cruzaron. Por ejemplo, se observó que los factores % EPDM*tipo A.E., al igual que las variables del % A.E.* tipo de A.E. se cruzaron, lo cual indicó una mayor interacción entre sí.

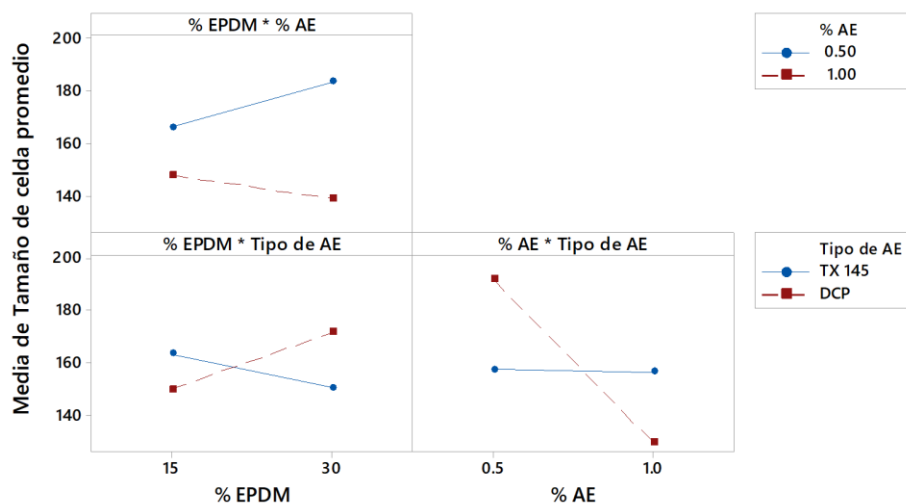


Figura 40. Gráfico de interacciones para el TCP.

En cambio, los factores % EPDM y %A.E. no presentaron una interacción, observando que a mayor contenido de peróxido tiende a disminuir el TCP, asimismo, se observó que a mayor contenido de EPDM utilizando el DCP aumentó

el TCP y con T145 disminuyó. Con este análisis se corroboró los resultados obtenidos anteriormente, recordando la importancia de estos factores sobre los resultados en el análisis reológico, donde se observó una gran influencia en las mezclas de LDPEr/EPDM sobre el torque y el % en gel para la formación de los compuestos espumados, y, asimismo, reducir significativamente el tamaño de celda en todos los experimentos.

Por otro lado, al emplear el agente entrecruzante DCP al 1% se alcanza un menor tamaño de celda que con el T145, esto demostró la mínima influencia del T145 sobre el TCP debido a que se observó en la gráfica que la pendiente que lo representa se mantuvo horizontalmente sin cambio alguno.

Por otra parte, en las Figura 41 y 42 se muestran las representaciones del efecto del contenido de EPDM y tipo y contenido de A.E. sobre el TCP de los compuestos entrecruzados con T145 y DCP respectivamente, graficas que de manera general describen el comportamiento de los 3 factores sobre la variable de respuesta (el TCP). Por ejemplo, se puede observar en la Figura 41 que con un 15% en peso de EPDM y 1.0% en peso de A.E. la malla en 3D tiene una inclinación a menores tamaños de celda y en la Figura 42 se puede observar que con 15% en peso EPDM y 1.0% en peso de A.E. igualmente la malla en 3D tiende a inclinarse a menores tamaños de celda. Lo que sugiere que con un 15% de EPDM es suficiente para reducir el tamaño de celda en todos los experimentos.

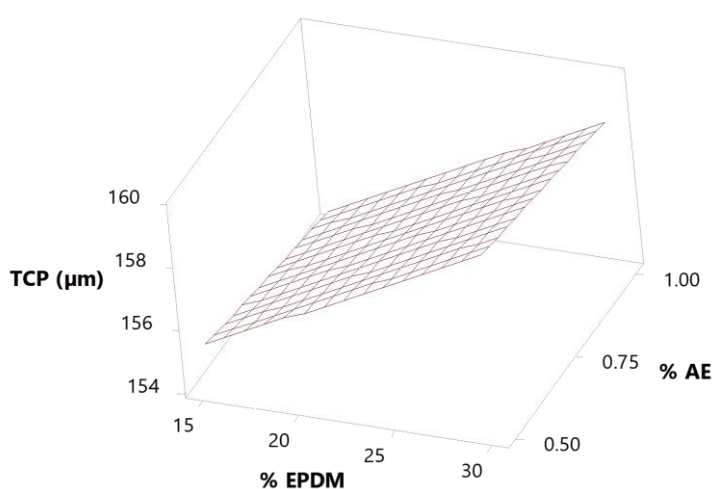


Figura 41. Representación gráfica en 3D del efecto del % en peso de A.E y % en peso de EPDM sobre el TCP de los compuestos entrecruzados con T145.

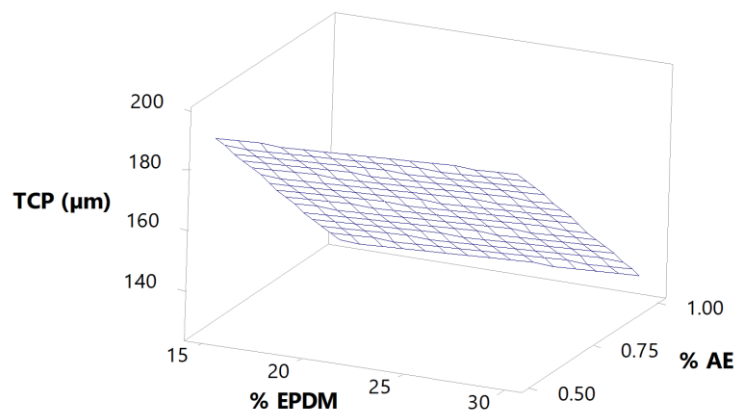


Figura 42. Representación gráfica en 3D del efecto del % en peso de A.E. y % en peso de EPDM sobre el TCP de los compuestos entrecruzados con DCP.

En base al análisis estadístico se llegó a la conclusión parcial de que el compuesto que contiene 1.0% en peso de A.E., 15% en peso de EPDM y donde el tipo de A.E. es el DCP, es decir, el experimento D1.0E15, presentó el menor TCP. Por lo tanto, en base a la ecuación 7 de regresión obtenida mediante el análisis del diseño de experimentos se podrán ajustar valores de configuración en los factores e interacciones que más influyeron en el compuesto seleccionado, esto para predecir un TCP igual a 66 μm. En la Tabla 14 se presentan los valores de configuración que se establecieron para obtener dicho tamaño de celda.

Ecuación 7:

$$\text{TCP} = 200.1 - 63.5 \% \text{ AE} + 0.28 \% \text{ EPDM} + 48.0 \text{ Tipo AE} - 61.5 \% \text{ AE} * \text{Tipo AE}$$

En donde el TCP es la variable dependiente, 200.1 es el coeficiente constante, -63, 0.28, 48.0, -61.5 representan los coeficientes para cada variable y la interacción seleccionada: %A.E., % EPDM, Tipo A.E. y %AE*Tipo AE.

Tabla 14. Valores de configuración para obtener un TCP de 66 μm.

Variable o Factor	Valor de configuración
%A.E.	1.5
% EPDM	20
Tipo de A.E.	DCP

En base a lo establecido anteriormente se ajustaron valores para obtener un TCP de 66 μm , en la Tabla 15 se muestra el compuesto considerado para alcanzar dicho valor.

Tabla 15. Compuesto considerado para obtener un menor tamaño de celda.

Compuesto	TCP predictivo (μm)
D1.5E20	66

5.6.2 Análisis reológico de la validación

En la Figura 43a se muestra el % de conversión vs tiempo, en donde se observó que se alcanzó el 100% de conversión hasta los 15 min, esta conversión es independiente del % en gel obtenido experimentalmente, y más bien indica la relación del grado de reacción y el tiempo de reacción del material [43]. Un mayor tiempo se atribuyó a la cantidad de DCP suministrado (1.5% en peso de DCP), por lo que se requirió más tiempo para el consumo total de radicales cumiloxi. A pesar de que se agregó más cantidad de peróxido como de EPDM, se estimaba que podría haber un incremento relativamente mayor en el % en gel, sin embargo, se obtuvo un valor del 48% en gel, esto es debido a que definitivamente con mayor contenido de EPDM hubo menor influencia sobre los parámetros morfológicos, por otro lado, una mayor concentración de DCP aumentó de radicales libres y de reacciones secundarias que compitieron con la reacción de entrecruzamiento, lo que disminuyó los puntos para entrecruzar la estructura del EPDM, aunado al impedimento estérico de los radicales cumiloxi [44].

En cuanto a la Figura 43b que muestra la curva de torque vs tiempo, se obtuvo S'_{min} de 0.47 dNm y un S'_{max} de 1.68 dNm, este último fue menor en comparación con los S'_{max} de los compuestos del DOE, este comportamiento se correlacionó con el % en gel experimental obtenido de 48%, es decir, que, un S'_{max} relativamente alto se relacionaría con un % en gel relativamente alto.

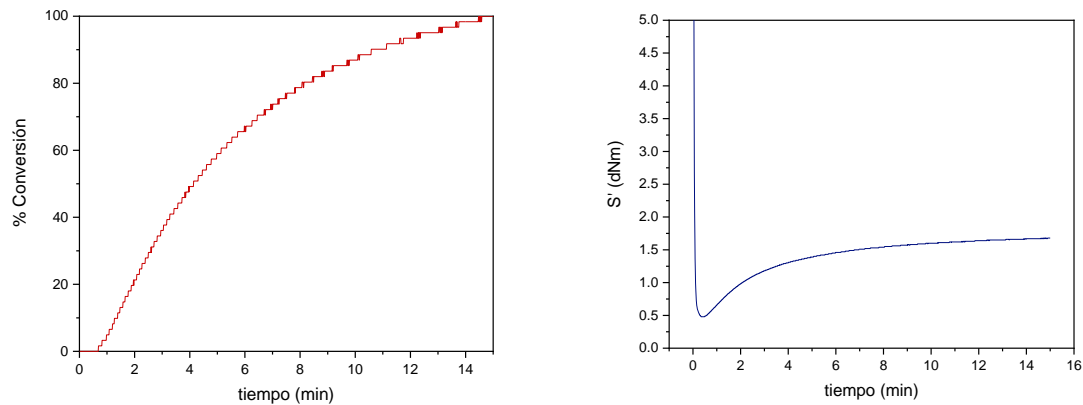


Figura 43. a) Conversión del grado de entrecruzamiento **b)** torque vs tiempo de la validación (compuesto D1.5E20) mediante reometría RPA.

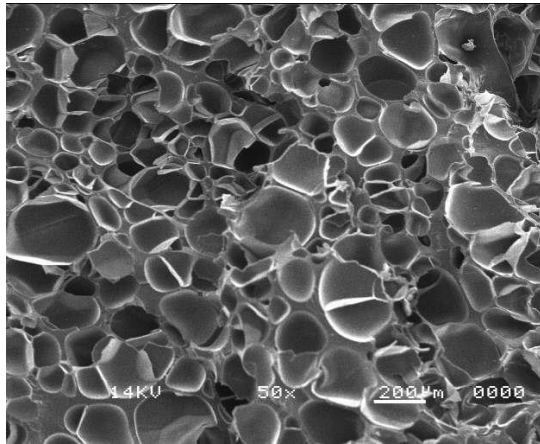
5.6.3 Análisis morfológico de la validación

En la Tabla 16 se muestran los resultados morfológicos obtenidos de la validación. Se observó que la densidad aumentó y la VER disminuyó, indicando una tendencia en la reducción del TCP similar a lo datos reportados por C. Okolieocha [24], por otra parte, se observó en la Figura 44a la micrografía del compuesto D1.5E20 espumado mediante RPA que el tamaño de celda fue relativamente mayor a lo esperado, obteniendo un TCP de 131 μm y un incremento significativo en el EPCP de 27 μm , por otra parte, se observó que la curva de la DTC se recorre a menores tamaños de celda en un intervalo entre 40-300 μm , todo esto se atribuyó a la cantidad de 1.5% en peso de DCP empleado lo que corrobora que una concentración mayor de agente entrecruzante genera más radicales libres, generando al mismo tiempo reacciones secundarias que compiten con las reacciones de entrecruzamiento, ocasionando un bajo % en gel.

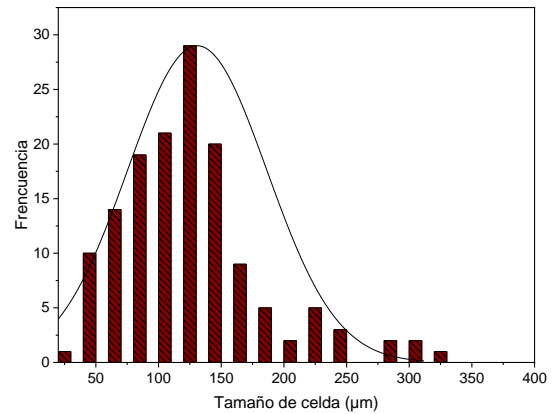
Si bien bajo las condiciones en el reómetro no se alcanzó el TCP deseado, se procedió a escalar dicho compuesto a un proceso batch o discontinuo, el cual consiste en espumarlo mediante moldeo por compresión, en donde se prevé un aumento en la tasa de nucleación celular al aplicar una mayor presión (15 MPa), este efecto inducirá una rápida caída de presión en el sistema logrando una reducción en el tamaño y una formación de celdas uniforme [25].

Tabla 16. Resultados morfológicos de la validación espumada mediante reometría.

Compuesto	Densidad relativa	Tamaño de celda promedio (μm)	Densidad celular ($\text{células}/\text{cm}^3$)	% en gel	Relación de expansión en volumen (VER)
D1.5E20	0.3328	131	1.70×10^6	48	3



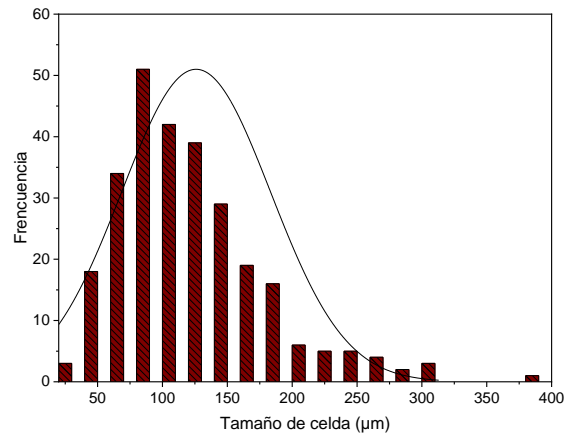
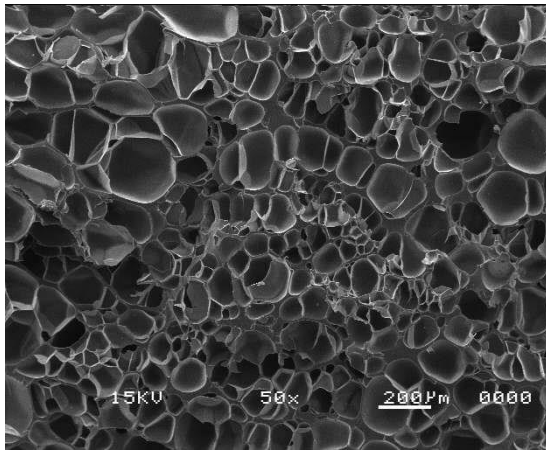
a)



b)

Figura 44. a) Micrografía del compuesto D1.5E20 espumado mediante reometría RPA b) DTC.

En la Figura 45a se muestra la micrografía de la validación del compuesto D1.5E20 espumado mediante moldeo por compresión y en la Figura 45b su respectiva DTC, en donde se obtuvo un TCP de 126 μm y un EPCP de 25 μm , a pesar de que se escaló el espumado de dicho compuesto a un proceso batch, no se obtuvo un valor de TCP esperado, es decir, por debajo de los 100 μm .



a)

b)

Figura 45. a) Micrografía del compuesto D1.5E20 espumado por moldeo por compresión b) DTC.

Se estimaba que la validación (D1.5E20) con dichas cantidades, por un lado, un 20% de EPDM favorecería de mayores sitios para el entrecruzamiento, y, por otro lado, con 1.5% en peso de DCP habría suficientes radicales cumiloxi para extraer el hidrógeno de las distintas vías que antes se mencionaron para formar una red de entrecruzamiento, hasta cierto punto, habría un consumo completo de radicales, un incremento en el % en gel y mayor densidad celular como de densidad relativa. Sin embargo, este comportamiento no fue lo esperado, esto debido a la posible heterogeneidad para formar una red de entrecruzamiento en los compuestos de LDPEr/EPDM y una alta cantidad de DCP como se mencionó anteriormente [42,44]. En la Tabla 17 se muestran los resultados morfológicos de la validación espumada mediante moldeo por compresión.

Tabla 17. Resultados morfológicos de la validación mediante moldeo por compresión.

Compuesto	Densidad relativa	Tamaño celular promedio (µm)	Densidad celular células/cm ³	% Contenido en gel	Relación de expansión en volumen (VER)
D1.5E20	0.2332	126	3.14X10 ⁶	57	4

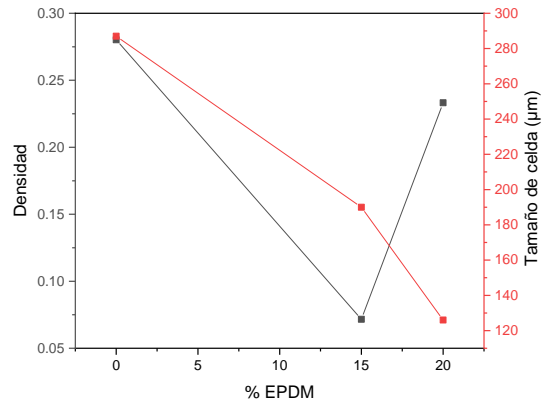
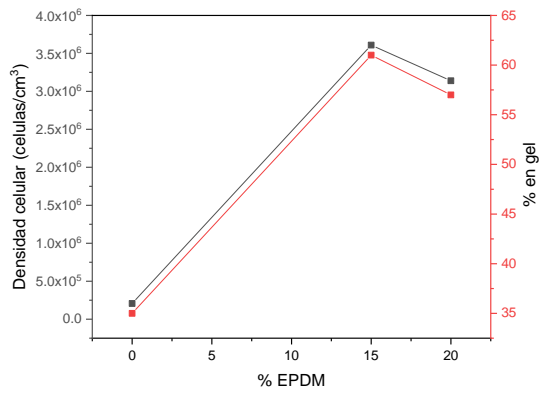
Los resultados morfológicos de la Tabla 13 son congruentes y se relacionan entre sí, a pesar de no obtener un TCP menor a los 100 μm , es importante mencionar que se obtuvo un gran número de tamaños de celda por debajo de este valor, pero también tamaños de celda que rebasan los 200 μm , este último es debido al engrosamiento de celdas que presentó el sistema de expansión debido a la difusión de gas desde las celdas pequeñas a las celdas grandes, la baja retención del gas en algunos sitios, lo que resulta de celdas poco uniformes [43].

5.6.4 Comparación morfológica de los compuestos espumados finales

En este apartado se realizó una comparación de la morfología de la validación (compuesto D1.5E20) contra el compuesto de referencia (B1.0DCP) y el compuesto seleccionado del DOE (D1.0E15), esto con el fin de observar la tendencia del efecto del contenido de EPDM sobre el tamaño de celda y parámetros morfológicos relacionados.

En la Figura 46 se muestra la comparación de los resultados morfológicos de los compuestos espumados finales, en donde se observó un cambio significativo en los parámetros morfológicos al escalar el proceso de espumado a un método discontinuo, las placas espumadas obtenidas con su respectiva micrografía y su DTC se pueden observar en la Figura 47. En la Figura 46a se observó que la densidad celular y el % en gel aumentaron al incorporar el 15% de EPDM a la matriz de LDPEr empleando 1% de DCP, por su parte, al aumentar la cantidad de DCP (1.5%) y de EPDM (20%) correspondiente a la validación, ya no sigue la misma tendencia, por el contrario, de caen estos valores debido al fenómeno de engrosamiento de celdas y la baja influencia del EPDM a un mayor contenido.

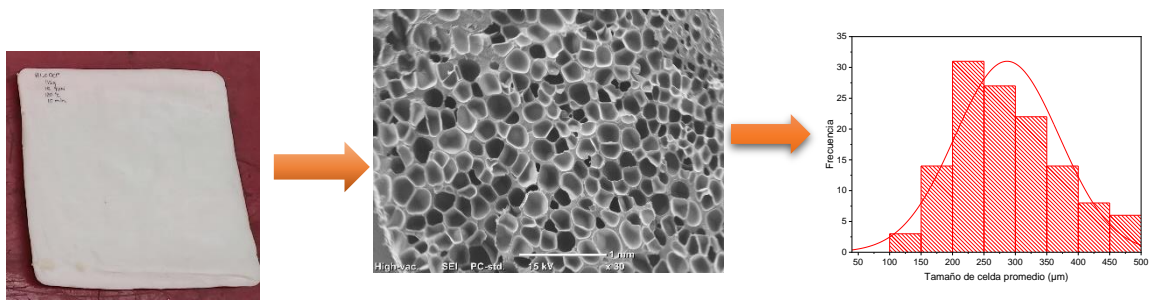
Por otro lado, en la Figura 46b se observó que la densidad disminuyó drásticamente al incorporar 15% de EPDM y luego aumentó con un 20% de EPDM, comportamiento relacionado con la relación de expansión en volumen (VER), que fue de 4 (compuesto en blanco), 14 (compuesto seleccionado) y 4 (validación) respectivamente. El TCP si disminuyó conforme aumentó el contenido de EPDM de 287 hasta 126 μm , pero se prevé que el espumado o nucleación celular no se comportó de manera controlada y uniforme.



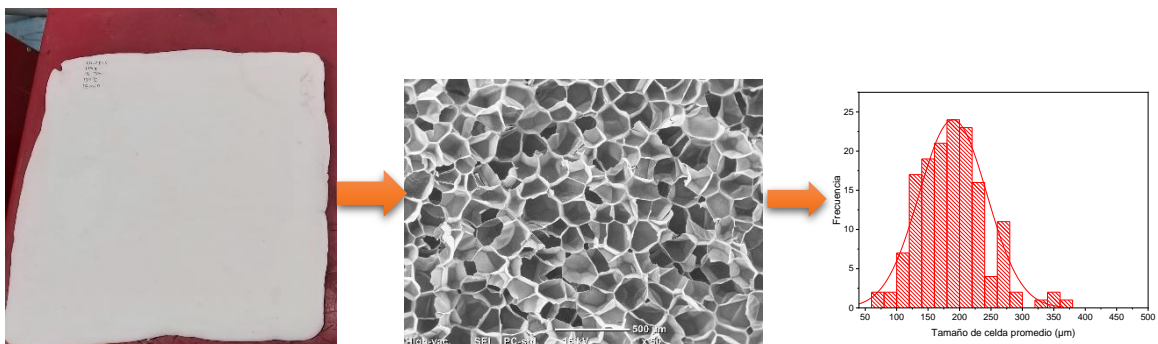
a)

b)

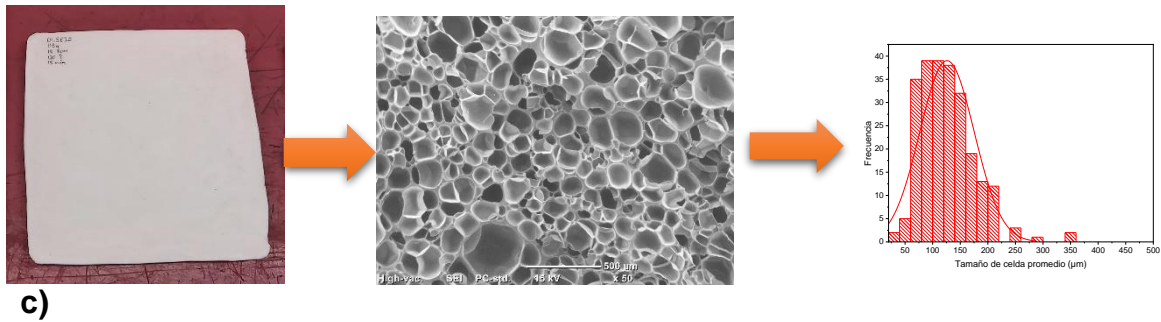
Figura 46. Comparación de resultados morfológicos de compuestos espumados finales mediante moldeo por compresión: efecto del % en peso de EPDM sobre densidad celular, % en gel, densidad y el TCP.



a)



b)



c)

Figura 47. Compuestos espumados finales mediante moldeo por compresión con su respectiva micrografía y distribución de tamaño celular: a) B1.0DCP, b) D1.0E15 y c) D1.5E20.

5.7 Análisis físico-mecánico de los compuestos finales en base a los resultados del DOE establecido.

Se determinó la resistencia a la compresión del compuesto espumado D1.5E20 (la validación) y se comparó con el compuesto predecesor, es decir, el compuesto seleccionado D1.0E15 y el compuesto de referencia B1.0DCP para hacer una comparación más adecuada. Dichos compuestos espumados fueron obtenidos mediante un proceso batch (moldeo por compresión de una etapa). Como se mencionó en los antecedentes, el módulo de compresión se relaciona comúnmente con las propiedades morfológicas de las espumas poliméricas, además, es la propiedad físico-mecánica más importante a medir en este tipo de materiales [45].

5.7.1 Módulo de compresión

En la Tabla 18 se muestran los valores del módulo de compresión (MC) de los compuestos espumados finales al 50% de deformación. Se puede observar que el compuesto referencia con DCP presenta un MC promedio de 1340 MPa debido a la naturaleza del LDPEr que es semicristalino y semirrígido, recordando que se obtuvo un TCP de 287 μm , densidad celular de 2.07×10^5 células/ cm^3 , EPCP de 50 μm y un contenido en gel de 35% lo que justifica el alto módulo de compresión.

Tabla 18. Valores del módulo de compresión (MC) de los compuestos espumados seleccionados.

Espécimen	MC (MPa) B1.0DCP 50% de deformación	MC (MPa) D1.0E15 50% de deformación	MC (MPa) D1.5E20 50% de deformación
1	1293.974	88.983	586.590
2	1265.945	59.783	635.362
3	1359.012	88.647	622.373
4	1438.925	77.619	839.699
MC →	1339.464	78.758	671.006

En el caso del compuesto seleccionado D1.0E15 se obtuvo un MC promedio de 79 muy bajo en comparación del compuesto de referencia, esto quiere decir que al incorporar un 15% de EPDM a la matriz de LDPEr proporcionó de resistencia a la expansión en la pared de las celdas, logrando celdas uniformes con una baja densidad de 0.0716, una VER de 14, un contenido en gel de 61%, un TCP de 190 μm y un EPCP de 7 μm con un aumento en la densidad celular de 3.61×10^6 células/cm³.

Por otro lado, se esperaría que la validación analizada mediante el programa Minitab (compuesto D1.5E20) con mayores contenidos de EPDM (20%) y DCP (1.5%), se obtendrían valores promisorios, no obstante, se observó que las diferentes vías para el entrecruzamiento son más influyentes en grupos alquilo que en grupos alílicos, en este sentido, podría prevalecer la coalescencia como el engrosamiento, formando celdas más grandes, aumentando el TCP y variando los valores de respuesta.

En dicho compuesto espumado o validación se obtuvo un MC promedio de 671 MPa, TCP de 126 μm , densidad relativa de 0.2332, una VER de 4, una densidad celular de 3.14×10^6 células/cm³, EPCP de 25 μm y un % en gel del 57%. En la Figura 48 se muestra el efecto del % de EPDM sobre el MC al 50% de deformación.

Además, se observó una tendencia importante en el % en gel de los compuestos finales espumados por reometría RPA y por moldeo por compresión (Ver Tabla 19), indicando una variación importante en los resultados, esto justificaría la heterogeneidad de los puntos de entrecruzamiento del LDPEr/EPDM y, por otro

lado, escalar el proceso de espumado a un método discontinuo se observó una diferencia significativa en los resultados morfológicos, es por lo que los resultados difieren en gran medida. Un nivel de % en gel o entrecruzamiento obtenido es también un resultado de la morfología de la mezcla, la composición y la viscosidad del EPDM [46]. En la Tabla 19 se muestra la comparación del % en gel de los compuestos espumados finales por reometría RPA y mediante moldeo por compresión, y a un lado se muestra el TCP. Esto además justifica el bajo módulo de compresión promedio obtenido por el compuesto D1.0E15 (Ver Tabla 18).

Tabla 19. Comparación del % en gel de los compuestos espumados finales por reometría RPA y mediante moldeo por compresión con su respectivo TCP.

Método o proceso de espumado	Compuesto referencia (B1.0DCP)	Compuesto seleccionado (D1.0E15)	Validación (D1.5E20)
Reometría RPA	2% (424 μm)	69% (114 μm)	48% (131 μm)
Moldeo por compresión	35% (287 μm)	61% (190 μm)	57% (126 μm)

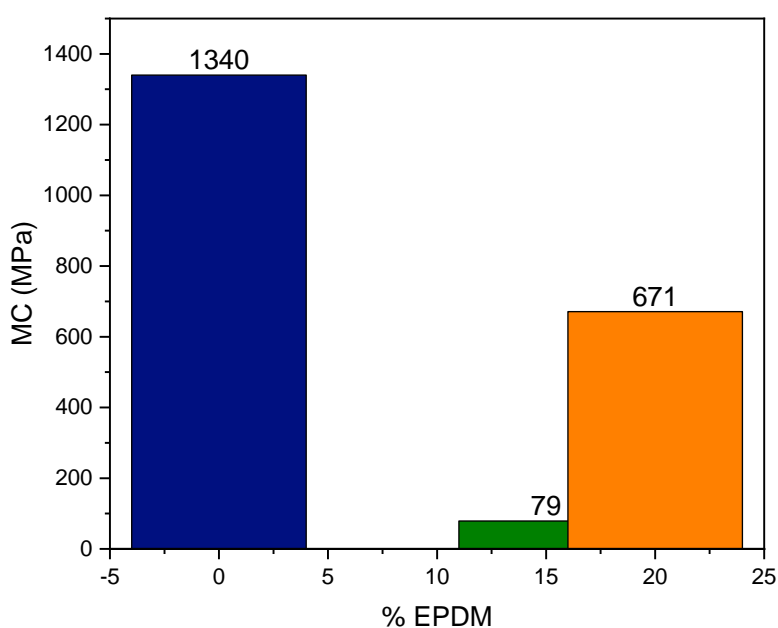


Figura 48. Efecto del % en peso de EPDM sobre el módulo de compresión de compuestos espumados finales.

En base a la Figura 37 es importante mencionar lo que conlleva aplicar el esfuerzo por compresión sobre el espécimen espumado. Se ha reportado que existen tres regiones definidas en la curva esfuerzo-deformación, en la primera zona llamada comportamiento lineal elástico o Hookiano se relaciona con el estiramiento de la pared celular de espumas con estructura cerrada y su reversibilidad, es decir, que influye mucho la naturaleza del polímero, si es semirrígido en el caso del compuesto de referencia se observará muy pronunciada esta zona, y si el polímero es suave esta zona tendrá una menor pendiente. En la segunda zona llamada región plástica de colapso celular hay un incremento del esfuerzo sobre la muestra espumada en donde empiezan a colapsar las celdas.

En la tercera zona llamada de densificación la muestra espumada se presenta comprimida y las celas han colapsado completamente, lo que resulta de una resistencia de la muestra o matriz polimérica y un incremento de esta zona [45,47]. En la Figura 49 se muestra la gráfica de esfuerzo-deformación de compuestos finales. Se puede observar en la gráfica que conforme aumenta la compresión o fuerza aplicada en el espécimen se van formando las tres zonas antes mencionadas (zona elástica, zona plástica y densificación), cada compuesto presentó diferente comportamiento debido a la morfología que presentaron cada uno de ellos.

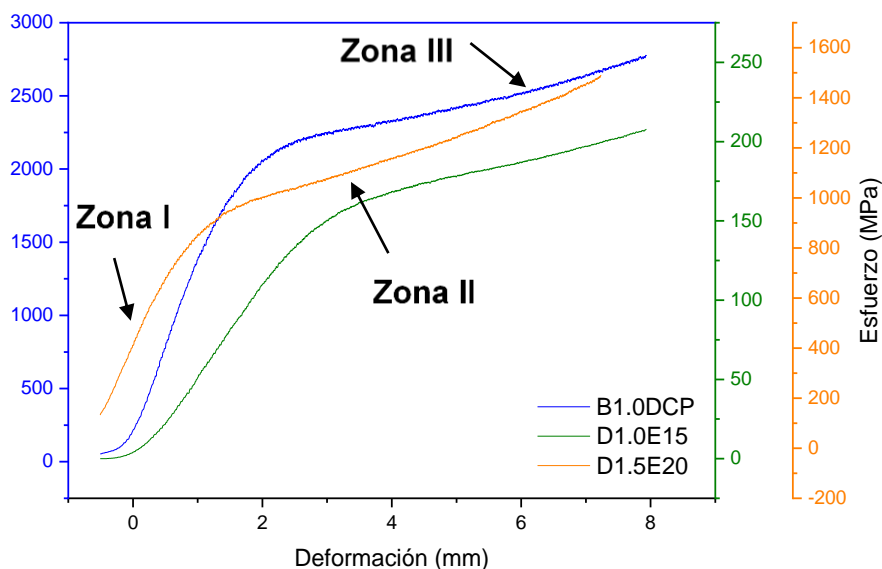


Figura 49. Gráfica de esfuerzo-deformación de compuestos espumados finales.

CONCLUSIONES

1. Se concluye que el tipo y contenido de agente entrecruzante influyeron sobre los parámetros morfológicos de los compuestos espumados a base de LDPEr/EPDM del DOE logrando obtener menores tamaños de celda, mayor % en gel, mayor densidad celular y mayor relación de expansión en volumen, como resultado se obtuvieron compuestos espumados de estructura de celda cerrada, de baja densidad y celdas uniformes.
2. La incorporación del EPDM a la matriz de LDPEr proporcionó de más sitios para generar reacciones de entrecruzamiento reduciendo significativamente el tamaño de celda en todos los materiales espumados con respecto al compuesto de referencia.
3. En base al análisis estadístico realizado mediante Minitab se determinó que el agente entrecruzante más influyente en las mezclas de LDPEr/EPDM, fue el DCP, y el contenido de agente entrecruzante con mayor influencia fue al 1.0% en peso, con un 15% en peso de EPDM para reducir el TCP.
4. Validando o justificando experimentalmente la ecuación de regresión obtenida mediante el análisis del DOE para predecir un menor tamaño de celda, se concluye que en base al sistema establecido que no es posible encontrar o alcanzar un TCP menor a los 100 μm , ya que se ajustó y obtuvo un valor de R-cuadrado de 66.72%, R-cuadrado (ajustado) de 22.34% y un valor de R-cuadrado (predicho) de 0.0%, este último indica que el modelo no puede predecir ninguna variación por debajo de los 100 μm en la variable de respuesta.

Apéndice A

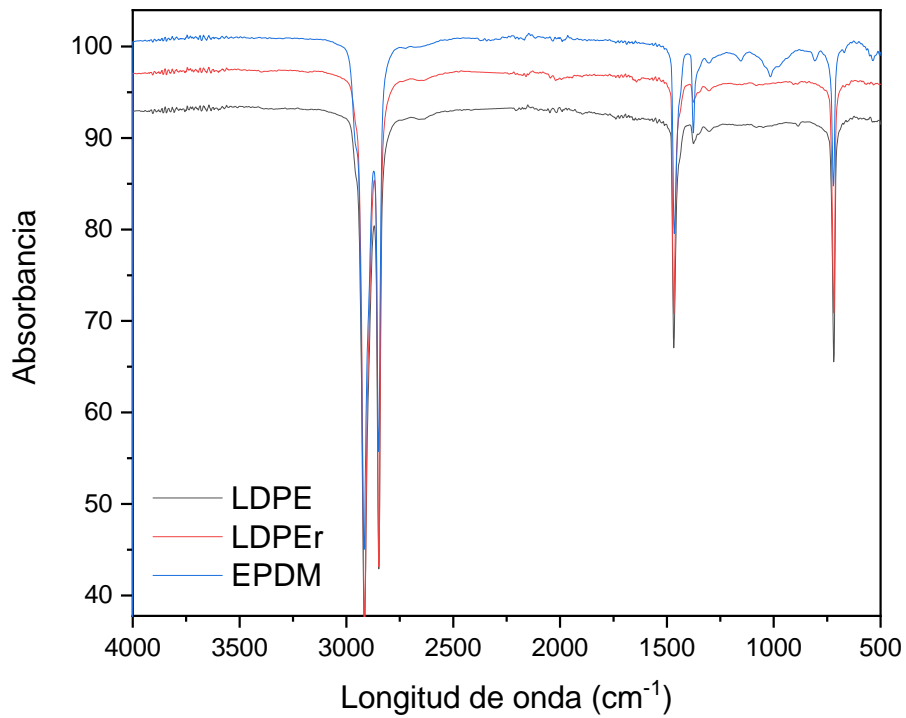


Figura 1. Espectros FTIR-ATR de polímeros empleados.

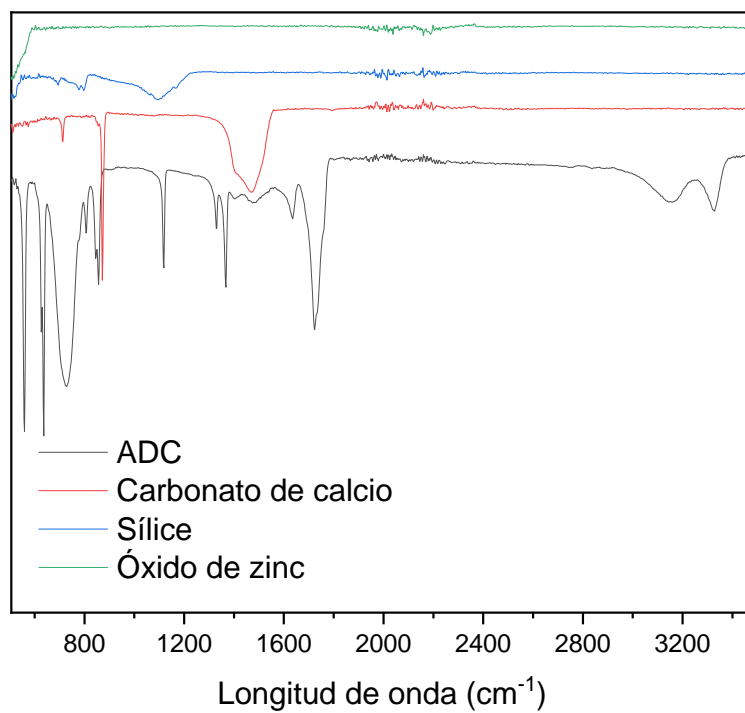


Figura 2. Espectros FTIR-ATR de aditivos empleados.

Tabla 1. Identificación de señales del LDPE virgen, LDPE reciclado y del EPDM.

Información espectral				
	Señales (cm⁻¹)	LDPE virgen	LDPE reciclado	EPDM virgen
A	2917	Estiramiento asimétrico CH ₂	Estiramiento asimétrico CH ₂	Estiramiento asimétrico CH ₂
	2852	Estiramiento simétrico CH ₂	Estiramiento simétrico CH ₂	Estiramiento simétrico CH ₂
B	1468	Intensidad similar Deformación de CH ₂	Intensidad similar Deformación de CH ₂	Menor intensidad Combinación de tijera CH ₂ y asimetría CH ₃
	1380	Menor intensidad Presencia de grupos metilo	Menor intensidad Presencia de grupos metilo	Mayor intensidad Flexión simétrica CH ₃
	1159			Unidades de Propileno CH ₂ -CH-(CH ₃)-CH ₂ con menor intensidad
C	1020			Unidades de propileno cabeza a cabeza, -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-CH ₂ con mayor intensidad
	808			Estiramiento H del ENB
	720	Mayor Intensidad modo balanceo de CH ₂	Mayor Intensidad modo balanceo de CH ₂	Menor intensidad metileno modo de vibración balanceo CH ₂

REFERENCIAS

- [1] S.T. Lee and Chul B. Park. 2014. Foam Extrusion, Principles and practice. 2a ed., Ed. Taylor and Francis group. New York. pp 1-12.
- [2] Gómez R.M. 2014. Recuperación de Polietileno de baja densidad (LDPE) a partir de empaques tetra Pak. Tesis de Licenciatura. UAEM. Toluca, Estado de México.
- [3] George Wypych. 2012. LDPE low density polyethylene. Handbook of Polymers. Ed. Elsevier. Toronto, Canadá. pp 172-177.
- [4] Laurence W. McKeen. 2017. 13 - Elastomers and Rubbers. Film Properties of Plastics and Elastomers. 3rd ed., Ed. William Andrew Publishing. pp 339-352.
- [5] Nikesh B. Samarth & Prakash A. Mahanwar. 2017. Study and characterization of LDPE/Polyolefin elastomer and LDPE/EPDM blend: effect of chlorinated water on blend performance, *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, 3(2), 62-72.
- [6] Vallit S. 2018. Investigación sobre el uso del aceite de jojoba (*simmondsia chinensis*) como plastificante natural para el procesamiento de elastómeros (EPDM). Tesis de Maestría. CIQA, Saltillo, Coahuila.
- [7] Sipaut, Coswald & Mansa, Rachel & Roneo, Augustus & Ibrahim, Mohamad & Ariff, Z. & Amirul, A.A. 2012. The Effect of Different Peroxide on LDPE Foam Properties in The Presence of Polyfunctional Monomers. *CELLULAR POLYMERS*. 31. 145-164.
- [8] Sims, G.L.A. & Sipaut, Coswald. 2001. Crosslinking of Polyolefin Foams: I. Effect of Triallyl Cyanurate on Dicumyl Peroxide Crosslinking of Low-Density Polyethylene. *Cellular Polymers*. 20. 255-277.
- [9] Chavez R.H. 2012. Estudio reológico y cinética de hinchamiento de mezclas elastómeras entrecruzadas con peróxidos. Tesis de Maestría. CIMAR, Chihuahua, México.
- [10] Suministro de especialidades S.A. de C.V. Ficha técnica: Peróxido de dicumilo. Código: DIP. Fecha de Emisión: 29-I-2016. Fecha de Revisión: 21-IX-2016.
- [11] L.D. Loan. 1967. Peroxide crosslinking reactions of polymers. *Pure and Applied Chemistry*. 30 (1-2)
- [12] Salazar Cruz, Beatriz & Mendoza, Ana & Esquivel De La Garza, Alejandro & Moctezuma, Sergio & Rivera-Armenta, José. 2015. 7 - Evaluation of Crosslinking Reaction in Adhesive Based Styrene- Butadiene Elastomers Using Infrared Spectroscopy. pp 117-134.
- [13] AkzoNobel. Crosslinking elastomers and thermoplastics. Ficha técnica: Trigonox 145-45B. Organic peroxides and auxiliaries.

- [14] Naskar, Kinsuk & Noordermeer, Jacques. 2003. Dynamically Vulcanized PP/EPDM Blends: Effects of Different Types of Peroxides on the Properties. *Rubber Chemistry and Technology*, 76(4), pp 1001-1018.
- [15] Duin, M. & Orza, R. & Peters, Ron & Checkik, V.. 2009. Mechanism of Peroxide Crosslinking of EPDM Rubber. *KGK rubberpoint*. 62. 458-462.
- [16] S M Tamboli, S T Mhaske & D D Kale*. 2004. Crosslinked polyethylene. *Indian Journal of Chemical Technology*, 11, pp. 853-864.
- [17] Duin, M. & Dikland, Herman. 2003. Effect of Third Monomer Type and Content on Peroxide Crosslinking Efficiency of EPDM. *Rubber Chemistry and Technology*. 76. pp 132-144.
- [18] S.T. Lee. and N.S. Ramesh. 2004. *Polymer Foams: Mechanisms and Materials*. 1a ed., Ed. CRC PRESS LLC. New York. pp 11-27.
- [19] D. Klempner and V. Sendjarevic. 2004. *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*. 2nd ed., Ed. Hanser Publishers, Munich, pp 5-9
- [20] Saiz C. 2015. Fabricación de materiales celulares mejorados basados en poliolefinas. Relación procesado-composición-estructura-propiedades. Tesis de doctorado. Departamento de física de la materia condensada, cristalografía y mineralogía. Tesis de doctorado. Valladolid, España.
- [21] Castro P. 2018. Efecto de la Incorporación de Fibras de Nanocelulosa y Contenido de Azodicarbonamida Sobre la Morfología, Propiedades Fisicoquímicas y Mecánicas de Compuestos Poliméricos Espumados a Base de LDPE/EVA. Tesis de Maestría. CIQA. Saltillo, Coahuila.
- [22] Wypych, George. 2017. *Handbook of foaming and blowing Agents. Mechanisms of Action of Blowing Agents*. pp 29-43.
- [23] Oliveira L. 2015. Cinéticas de espumado y control de la estructura celular en materiales basados en hule natural y poliolefinas. Tesis de doctorado. Departamento de física de la materia condensada, cristalografía y mineralogía, Valladolid, España.
- [24] Chimezie Okolieocha, Daniel Raps, Kalaivani Subramaniam, Volker Altstädt. 2015. Microcellular to nanocellular polymer foams: Progress (2004–2015) and future directions – A review. *European Polymer Journal*. 73, pp 500-519.
- [25] Sánchez L. 2017. Efecto de la incorporación de GTR sobre la morfología, propiedades fisicoquímicas y mecánicas de compuestos poliméricos espumados a base de LDPE-EVA. Tesis de Maestría. CIQA. Saltillo, Coahuila.
- [26] Q. Wang, B & L. Peng, Z & Zhang, Y. 2006. Study on foaming kinetics and preparation of EPDM foams. *Plastics, Rubber and Composites*. 35 (9). pp 360-367.
- [27] Samarth, Nikesh B.; Mahanwar, Prakash A. 2017. Study and characterization of LDPE/Polyolefin elastomer and LDPE/EPDM blend: effect of chlorinated water on blend performance. *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, 3 (2), pp 62-72. 26.

- [28] Sadek, E.M.; El-Nashar, D.E.; Motawie, A.M. 2003. Modification of Ethylene Propylene Diene Terpolymer Rubber by Some Thermoplastic Polymers. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 42 (4), pp 627-642.
- [29] Nouri, M. and Mehrabzadeh, M. 1996. Studies on Rheological Behaviour of LDPE/EPDM Blends Using a Torque Rheometer. *Iranian Polymer Journal*, 5, pp 237-241.
- [30] Santana, Julyana & Seixas, Marcus & Rangari, Vijaya & Valenzuela-Díaz, Francisco & Wiebeck, Hélio & Moura, Esperidiana. 2018. Influence of Electron-Beam Irradiation on the Properties of LDPE/EDPM Blend Foams. *The Minerals, Metals & Materials Series*. pp 547-555
- [31] Magdy M. Senna, Hussein A. Youssef & Hannan M. Eyssa (2007) Effect of Electron Beam Irradiation, EPDM and Azodicarbonamide on the Foam Properties of LDPE Sheet, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46:11, pp 1093-1101.
- [32] Wypych, George. 2016. Low density Polyethylenes. *Handbook of polymers*. Chemtec Publishing. pp 172-177.
- [33] Wypych, George. 2016. EPDM ethylene-propylene diene terpolymer. *Handbook of polymers*. Chemtec Publishing. pp122-125.
- [34] Ján kruzela, Richard Sykora, Ivan Hudec. 2017. Vulcanization of rubber compounds with peroxide curing Systems. *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 90, No. 1, pp. 60–88.
- [35] Litvinov M.V. and Prajna P. 2002. Spectroscopy of Rubbers and Rubbery Materials. 1a ed., Ed. RAPRA TECHNOLOGY. New York. pp 207-237.
- [36] K. Fujimoto and K. Wataya. 1969. The study of polymers by high-temperature ATR spectroscopy. *Applied Polymer Science*. 13, pp 2513-2526. Cobe, Japón.
- [37] Coswald Stephen Sipaut and Jedol Dayou. 2019. In situ analysis in determining possible chemical reactions for peroxide crosslinked LDPE in the presence of triallylcyanurate. *Functional Composites and Structures*, 1(2), pp 1-16.
- [38] M.M.H. Al Omari. 2016. 2 - Calcium Carbonate. *Profiles of Drug Substances, Excipients, and Related Methodology*, 41, pp 73-74 .
- [39] George Wypych. 2007. *Handbook of Foaming and Blowing Agents. Mechanisms of Action of Blowing Agents*. Ed. Chemtec Publishing. pp 29-43.
- [40] Lee, Kangsuk; Chang, Young-Wook; Kim, Seong Woo. 2014. Ethylene–Propylene-Diene Terpolymer/Halloysite Nanocomposites: Thermal, Mechanical Properties, and Foam Processing. *Applied Polymer Science*. 131 (11), pp 40307 (1-8).
- [41] Moreno A. 2006. Caracterización de ramificaciones de cadena corta y larga en polietileno. Caso de estudio. CIQA. Saltillo, Coahuila.

- [42] R. A. Orza, P. C. M. M. Magusin, V. M. Litvinov, M. van Duin, and M. A. J. Michels. 2009. Mechanism for Peroxide Cross-Linking of EPDM Rubber from MAS ¹³C NMR Spectroscopy. American Chemical Society. *Macromolecules* 2009, 42, 22, pp 8914–8924.
- [43] Q. Wang, B & L. Peng, Z & Zhang. 2006. Study on foaming kinetics and preparation of EPDM foams. *Plastics, Rubber and Composites*. 35. pp 360-367.
- [44] Peter R. Dluzeski. 2001. P.R. Peroxide vulcanization of Elastomers. *Rubber Chemistry Technology*; 74(3) pp 451-492.
- [45] D. Eaves. 2004. *Handbook Polymers Foams. Foam properties*. Ed. Rapra Technology Limited. pp 3-5. New York.
- [46] C.F. Antunes, M. van Duin, A.V. Machado. 2012. Effect of crosslinking on morphology and phase inversion of EPDM/PP blends. *Materials Chemistry and Physics*. 133 (1), pp 410-418.
- [47] ZIMMERMANN, Matheus Vinicius Gregory; TURELLA, Taís; SANTANA, Ruth Marlene Campomanes and ZATTERA, Ademir José. 2014. Comparative Study between Poly(ethylene-co-vinyl acetate) – EVA Expanded Composites Filled with Banana Fiber and Wood Flour. *Materials Research. Materials Research*. 17 (6), pp.1535-1544.