

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



FORMULACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS FENÓLICAS  
TIPO RESOL REFORZADAS CON LIGNOSULFONATO CÁLCICO Y CON  
PARTÍCULAS DE "*PINUS RADIATA*"

TESIS DOCTORAL:

**BELÉN DEL SAZ-OROZCO RODRÍGUEZ**

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

**MERCEDES OLIET PALÁ  
MARÍA VIRGINIA ALONSO RUBIO**

Madrid, 2013

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Ingeniería Química**



**TESIS DOCTORAL**

**Formulación y caracterización de espumas fenólicas  
tipo resol reforzadas con lignosulfonato cálcico  
y con partículas de *Pinus radiata***

---

MEMORIA

que para optar al Título de Doctor por la Universidad Complutense de Madrid en el Programa de Doctorado de Ingeniería Química presenta

**Belén Del Saz-Orozco Rodríguez**

DIRECTORAS:

Mercedes Oliet Palá y M<sup>a</sup> Virginia Alonso Rubio

**Madrid, 2013**



D<sup>a</sup> Mercedes Oliet Palá y D<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Virginia Alonso Rubio, Profesoras Titulares en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid

CERTIFICAN: que el presente trabajo de investigación con el título “Formulación y caracterización de espumas fenólicas tipo resol reforzadas con lignosulfonato cálcico y con partículas de *Pinus radiata*” constituye la memoria que presenta Belén Del Saz-Orozco Rodríguez para optar al grado de doctor, y que ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid bajo su dirección.

Y para que así conste a los efectos oportunos, firman el presente certificado en Madrid a 17 de Junio de 2013.

Mercedes Oliet Palá

M<sup>a</sup> Virginia Alonso Rubio

Interesada: Belén Del Saz-Orozco Rodríguez



*En primer lugar, me gustaría agradecer a las directoras de esta Tesis Doctoral, las Profesoras D<sup>a</sup> Mercedes Oliet Palá y D<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Virginia Alonso Rubio, su dedicación, asesoramiento y apoyo durante estos años. Además, quiero agradecer tanto a ellas como a D. Francisco Rodríguez Somolinos que me brindasen la oportunidad de realizar la Tesis Doctoral en este grupo de investigación.*

*Doy gracias también a los geniales compañeros de estos años, a Juan Carlos, Ester, Silvia, Ana, María, Tamara, Marcos y Pablo que siempre me han prestado su ayuda, tanto en lo profesional como en lo personal. Igualmente, agradecer a Ainhoa su impecable contribución a esta Tesis Doctoral.*

*Agradecer también a las empresas Momentive Special Chemicals y LignoTech Ibérica así como al Centro de Investigación Forestal (CIFOR) perteneciente al Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA) su asesoramiento y cooperación en este trabajo. Una especial mención al personal de microscopía del Centro Luis Bru de la Universidad Complutense de Madrid que ha contribuido con su trabajo a la realización de la presente Tesis Doctoral.*

*Y como no, quiero dar las gracias a mis padres, a mi hermano y a Justi que han estado año tras año apoyándome incondicionalmente y ayudándome siempre que lo he necesitado. Por último, doy gracias a mis amigos, a los que están lejos, a los que están cerca, a los nuevos, a los de siempre, a los ordinarios, a los extraordinarios...gracias por estar ahí.*



*“La ciencia es sólo un ideal. La de hoy corrige  
la de ayer, y la de mañana la de hoy”*

*José Ortega y Gasset*



---

## **ABSTRACT**

---

### **1. Introduction**

Phenolic foams are cellular polymeric materials, which are usually employed in insulating applications (buildings, pipes, etc.), due to these materials exhibit excellent fire properties, high thermal stability in a broad range of temperatures, low thermal conductivity and relatively low cost and density. In contrast, these foams show high friability and low strength with respect to other polymeric foams. For this reason, some works in last decades have been focused on the incorporation of synthetic

---

reinforcements in phenolic foams such as glass and aramid fibers, in order to improve material mechanical performance [1].

As a result of the concern of the environment and the depletion of petroleum, in recent years, the substitution of synthetic fibers by natural reinforcements has attracted the attention of many researchers due to these natural reinforcements are renewably and exhibit high biodegradability. In addition, they show high specific mechanical properties, low cost, and density [2,3]. Lignin and wood flour are two of the most inexpensive and light natural reinforcements. Lignin has been widely used in material applications, such as in polymer blends improving material properties, as reticulating agent in epoxy systems, etc. With respect to phenolic foams, researchers have been mainly focused on the use of lignin as a phenol substitute in the synthesis of lignin-phenol-formaldehyde resins, which are used to produce phenolic foams [4]. Regarding wood flour, the study of the incorporation of this natural reinforcement in polymeric foams has been widely reported in literature. Wood flour can act as nucleating agent in polymeric foam formulation, as well as improve material mechanical performance [3]. However, the incorporation of neither lignin nor wood flour as reinforcements or fillers in phenolic foams has been studied yet.

The aim of this work is to incorporate calcium lignosulfonate and *Pinus radiata* wood flour in a phenolic foam in order to obtain reinforced materials with better properties for insulating applications.

## **2. Contents**

In the present work, the formulations of an unreinforced phenolic foam and calcium lignosulfonate- and *Pinus radiata* wood flour-reinforced phenolic foams were studied. In addition, the characterization and the evaluation of the foams were carried out in order to determine the effect of the reinforcements on material behavior.

First, the influence of stirring speed and blowing agent amount on apparent density, mechanical compressive properties and morphology of unreinforced phenolic foam was studied. Stirring speed and blowing agent amount for the formulation of the foam, and therefore, apparent density were selected in accordance with the application of the foam as insulator.

Second, the effect of calcium lignosulfonate and *Pinus radiata* wood flour weight fractions and blowing agent amount on density, mechanical properties and morphology of reinforced phenolic foams was studied. Then, calcium lignosulfonate- and *Pinus radiata* wood flour-phenolic foams with the best mechanical properties were selected. After selecting the best reinforced phenolic foams, the evaluation of their mechanical properties with respect to the unreinforced phenolic foam at the selected density for the proposed application was carried out.

Once formulations of the foams were studied, the influence of calcium lignosulfonate and *Pinus radiata* wood flour weight fractions on friability, thermal stability and moisture absorption of the foams at the selected density was determined. In addition, the effect of hicrothermal aging on apparent density, mechanical compressive properties and morphology of the selected unreinforced phenolic foam and the reinforced phenolic foams with the best mechanical properties was performed. According to the results obtained, the reinforced phenolic foam with the best properties and features for insulating applications was selected.

### **3. Conclusions**

The operating conditions selected for the unreinforced phenolic foam formulation for insulating applications ( $\rho = 120 \text{ kg/m}^3$ ) are 820 rpm of stirring speed and 3 % of blowing agent amount. The reinforcement weight fractions which allow obtaining the greatest mechanical properties of reinforced phenolic foams for the proposed application were 8.5 wt.% of calcium lignosulfonate and 1.5 wt.% of *Pinus radiata* wood flour. 8.5 wt.% calcium lignosulfonate-reinforced phenolic foam showed

---

modulus and strength increases of 44 % and 81 %, respectively, in relation to the unreinforced foam; whereas, increases in modulus and strength of 1.5 wt.% *Pinus radiata* wood flour-reinforced phenolic foam were 27 % and 49 %, respectively, in relation to the unreinforced material. In addition, blowing agent amount required for reinforced foams formulations is reduced up to 30 % compared with the unreinforced foam.

The incorporation of calcium lignosulfonate in the material decreases friability of the foam; whereas, *Pinus radiata* wood flour increases it. Thermal stability of the phenolic foam is not affected by the incorporation of the reinforcements. The presence of calcium lignosulfonate or *Pinus radiata* wood flour decreases moisture absorbed by the foams, although the incorporation of both reinforcements increases foams diffusion coefficients. After hicrothermal aging, apparent density of the foams increases: whereas, their mechanical properties decrease. The results obtained show that the reinforced phenolic foam, which exhibits the greatest combination of mechanical properties before and after hicrothermal aging, and the lowest friability and moisture absorption is 8.5 wt.% calcium lignosulfonate-reinforced phenolic foam.

#### **4. References**

- [1] Desai, A., Nutt, S. R., Alonso, M. V. (2008). "Modeling of fiber-reinforced phenolic foam". *Journal of Cellular Plastics* 44: 391-413.
- [2] Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H.-P., Sain, M. (2012). "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010". *Progress in Polymer Science* 37(11): 1552-1596.
- [3] Park, C. B., Ed. (2004). "Wood flour composite foams". *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*. Munich, Hanser: 409-446.
- [4] Zhuang, X. W., Li, S. H., Xu, Y. Z., Wang, C. P., Chu, F. X. (2011). "Preparation and characterization of lignin-phenolic foam". *Advanced Materials Research* 236: 1014-1018.





---

## ÍNDICE

---

<b>1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>3</b>
<b>2 ESPUMAS POLIMÉRICAS REFORZADAS .....</b>	<b>11</b>
2.1 DEFINICIÓN Y CONCEPTOS BÁSICOS DE LAS ESPUMAS .....	12
2.2 CLASIFICACIÓN DE LAS ESPUMAS .....	14
2.2.1 Espumas metálicas .....	15
2.2.2 Espumas cerámicas.....	16

---

2.2.3	Espumas poliméricas .....	17
2.2.4	Espumas fenólicas .....	19
2.3	FUNDAMENTOS DE LA FORMACIÓN DE LAS ESPUMAS POLIMÉRICAS .....	20
2.3.1	Formación de las burbujas .....	20
2.3.2	Crecimiento de las burbujas .....	21
2.3.3	Estabilización de las burbujas .....	22
2.4	ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS ESPUMAS POLIMÉRICAS .....	24
2.4.1	Densidad y morfología .....	24
2.4.2	Propiedades mecánicas, densidad y morfología .....	25
2.4.3	Conductividad térmica, densidad y morfología .....	27
2.5	PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS POLIMÉRICAS REFORZADAS O NO .....	29
2.5.1	Materias primas .....	29
2.5.1.1	Polímeros .....	29
2.5.1.2	Agentes espumantes .....	32
2.5.1.3	Surfactantes .....	35
2.5.1.4	Catalizadores y agentes de curado .....	35
2.5.1.5	Otros aditivos .....	36
2.5.2	Refuerzos .....	37
2.5.2.1	Refuerzos sintéticos .....	39
2.5.2.2	Refuerzos de origen natural .....	42
2.5.2.3	Selección de la lignina y la madera como refuerzos .....	45
2.5.3	Técnicas de producción de las espumas poliméricas .....	50
2.5.3.1	Moldeo .....	50
2.5.3.2	Pulverización .....	52
2.5.3.3	Espumado .....	52
2.5.3.4	Extrusión .....	53
2.5.3.5	Espumado in-situ .....	53

---

2.5.4	Caracterización de las espumas poliméricas.....	54
2.5.4.1	Ensayos mecánicos.....	54
2.5.4.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	58
2.5.4.3	Ensayo de friabilidad.....	59
2.5.4.4	Análisis térmico .....	60
2.5.4.5	Ensayos de resistencia el fuego .....	64
2.5.4.6	Ensayos de absorción de humedad.....	65
2.5.4.7	Ensayos de envejecimiento .....	69
2.5.5	Formulación y aplicación de las espumas fenólicas .....	71
2.5.5.1	Química de la formulación.....	71
2.5.5.2	Propiedades .....	75
2.5.5.3	Aplicaciones.....	79
<b>3</b>	<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>87</b>
3.1	PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL .....	88
3.1.1	Espuma fenólica .....	90
3.1.2	Espumas fenólicas reforzadas.....	92
3.2	DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	94
3.3	MATERIALES Y REACTIVOS .....	99
3.4	PREPARACIÓN DE LAS ESPUMAS.....	102
3.5	CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS FENÓLICAS .....	105
3.5.1	Determinación de la densidad aparente .....	105
3.5.2	Ensayos mecánicos de compresión.....	106
3.5.3	Morfología.....	108
3.5.4	Friabilidad .....	110
3.5.5	Degradación y estabilidad térmica .....	110
3.5.6	Absorción de humedad y envejecimiento.....	112

---

<b>4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>119</b>
4.1 FORMULACIÓN DE LA ESPUMA FENÓLICA .....	120
4.1.1 Densidad aparente .....	121
4.1.2 Propiedades mecánicas de compresión.....	126
4.1.3 Morfología.....	132
4.1.4 Selección de las condiciones de operación.....	137
4.2 FORMULACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS ESPUMAS FENÓLICAS REFORZADAS .....	140
4.2.1 Estudio de variables del proceso de formulación .....	140
4.2.1.1 Densidad aparente .....	141
4.2.1.2 Propiedades mecánicas de compresión .....	148
4.2.1.3 Morfología .....	160
4.2.2 Determinación de los porcentajes de refuerzo óptimos .....	168
4.2.3 Aportación de los refuerzos a las propiedades mecánicas de las espumas .....	172
4.3 CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS ESPUMAS FENÓLICAS REFORZADAS .....	177
4.3.1 Friabilidad .....	177
4.3.2 Proceso de degradación y estabilidad térmica .....	182
4.3.3 Absorción de humedad .....	189
4.3.4 Envejecimiento higrotérmico .....	194
4.3.4.1 Densidad aparente .....	195
4.3.4.2 Propiedades mecánicas de compresión .....	197
4.3.4.3 Morfología .....	201
4.3.5 Selección de la espuma reforzada con las mejores propiedades .....	205
<b>5 CONCLUSIONES .....</b>	<b>213</b>
<b>6 BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>221</b>







# 1 INTRODUCCIÓN



---

## Capítulo 1

# INTRODUCCIÓN

---

La conciencia generada en torno al medioambiente en las últimas décadas junto con el agotamiento del petróleo como recurso, ha llevado al estudio y desarrollo de nuevos productos renovables y de menor impacto ambiental. Ajustándose a estos criterios ha surgido una nueva generación de materiales compuestos denominados *Green composites*. Éstos están constituidos por una matriz polimérica basada o no en polímeros naturales y refuerzos o rellenos de origen natural (Mohanty y col., 2005).

---

Las espumas fenólicas están formadas por una fase gas dispersa en una matriz polimérica de tipo fenólico. Estos materiales se usaron por primera vez en Alemania a comienzos de los años 40 reemplazando a la madera en los aviones (Ashida y Iwasaki, 1995). En la actualidad, se emplean en multitud de aplicaciones como en aislamiento térmico de edificios, de tuberías en plantas químicas, en paneles sándwich para materiales de construcción (paneles para suelos, techos, paredes, etc.). Además, estas espumas se utilizan en otras aplicaciones más dispares como en moldes de impresión para la fabricación de plantillas o para su uso como espumas florales (Kelly, 2004).

Las espumas fenólicas se caracterizan por tener una conductividad térmica baja, buena resistencia al fuego y una elevada estabilidad térmica en un amplio intervalo de temperaturas. Sin embargo, estos materiales presentan una resistencia mecánica relativamente baja respecto a otras espumas poliméricas y son muy friables, lo que limita su empleo en algunas aplicaciones. Por ello, en las últimas décadas se ha estudiado la incorporación de fibras sintéticas como las de vidrio o de aramida para solventar o aminorar estas deficiencias, obteniéndose en algunos casos resultados satisfactorios (Shen y col., 2003; Shen y Nutt, 2003; Ben y Shoji, 2005; Ben y col., 2005; Desai y col., 2008a; Desai y col., 2008b; Zhou y col., 2013).

Las fibras sintéticas de vidrio y de aramida presentan una elevada relación resistencia/peso, buenas propiedades de aislamiento térmico, buena resistencia a la corrosión y relativamente bajo coste (Miravete y col., 2000; Smith y Hashemi, 2006). No obstante, en los últimos años la sustitución de estas fibras por refuerzos o rellenos de origen natural ha atraído la atención de muchos investigadores debido a que éstos presentan grandes ventajas respecto a las fibras sintéticas como son que muestra un menor peso específico, menor coste y que son más biodegradables y renovables. Así, la incorporación de refuerzos o rellenos de origen natural en espumas fenólicas para solventar las deficiencias de estos materiales en lugar de fibras sintéticas parece que podría dar lugar a materiales más ligeros y económicos y de menor impacto ambiental.

La finalidad de esta investigación es la incorporación de lignosulfonato cálcico y partículas de *Pinus radiata* en una espuma fenólica con el objetivo de mejorar las propiedades del material para su aplicación como aislante térmico. Este trabajo es novedoso porque incorpora refuerzos de origen natural en una espuma fenólica, lo que no ha sido investigado hasta la fecha. En lo que concierne al lignosulfonato, diversos autores han estudiado el uso de estas sustancias u otras ligninas para la formulación de espumas ligno-fenólicas (Carvalho y col., 1996; Carvalho y Frollini, 2002; Carvalho y col., 2003; Zhuang y col., 2011; Hu y col., 2012). En este caso, parte del fenol empleado en la formulación de las resinas fenólicas se sustituye por la lignina y a partir de estas resinas se formulan espumas fenólicas. Sin embargo, su incorporación en la formulación de la espuma fenólica como carga o refuerzo no ha sido investigada. En cuanto a la madera, quizá es uno de los refuerzos de origen natural lignocelulósicos más empleados en espumas poliméricas. Numerosos trabajos realizados en los últimos años estudian la incorporación de fibras o partículas de madera en estos materiales (Rizvi y col., 2005; Rodrigue y col., 2006; Guo, 2008; Li y col., 2009; Neagu y col., 2009). No obstante, su incorporación en espumas fenólicas no ha sido hasta ahora estudiada.

En la primera parte de la memoria se introducen los conceptos básicos de las espumas y su clasificación. Además, se explican las distintas etapas del proceso de formación de las espumas poliméricas y se trata la relación existente entre las propiedades de estos materiales y su estructura. Posteriormente, se describen las materias primas y los refuerzos empleados en la formulación de espumas poliméricas y sus técnicas de fabricación. A continuación, se abordan las principales técnicas para la caracterización de este tipo de materiales. Finalmente, se profundiza en las espumas poliméricas de tipo fenólico, se describe la química de su formulación, sus propiedades y sus aplicaciones más destacadas.

En la segunda parte del trabajo se aborda el procedimiento experimental seguido para la realización de la investigación. En primer lugar, se plantea la estructura del trabajo realizado, seguido de una introducción al diseño de experimentos y el análisis

---

estadístico aplicados en gran parte de la investigación. Posteriormente, se describen los materiales y reactivos empleados y el procedimiento llevado a cabo para la preparación y caracterización de las espumas.

Los resultados de la investigación se estructuran en tres bloques: en el primero, se estudia el efecto de la velocidad de agitación y la concentración de agente espumante sobre la densidad aparente, las propiedades mecánicas de compresión y la morfología de la espuma fenólica sin reforzar. Se seleccionan como condiciones óptimas de operación para la formulación del material una velocidad de agitación de 820 rpm y una concentración de agente espumante del 3 %. En el segundo bloque, se estudia la influencia del porcentaje de refuerzo incorporado y de la concentración de agente espumante sobre la densidad aparente, las propiedades mecánicas de compresión y la morfología de las espumas fenólicas reforzadas. Se seleccionan como porcentajes de refuerzo óptimos un 8,5 % de lignosulfonato cálcico y un 1,5 % de partículas de *Pinus radiata*. En el tercer bloque, se evalúa la influencia de los refuerzos incorporados sobre la friabilidad, la estabilidad térmica y la absorción de humedad de la espuma. Además, se analiza el cambio en la densidad aparente, las propiedades mecánicas de compresión y la morfología de los materiales obtenidos en condiciones óptimas, con el envejecimiento higrotérmico. Se determina que el material que presenta mejores características en todos sus aspectos es la espuma fenólica reforzada con un 8,5 % de lignosulfonato cálcico.

En resumen, el objetivo del presente trabajo es incorporar lignosulfonato cálcico o partículas de *Pinus radiata* en una espuma fenólica con el fin de mejorar su rendimiento como aislante térmico. Se pretende obtener unos materiales compuestos con mejores propiedades mecánicas, menos friables, resistentes térmicamente y que absorban una menor cantidad de humedad que la espuma fenólica sin reforzar, que de acuerdo con los resultados alcanzados, parece conseguirse.







## **2 ESPUMAS POLIMÉRICAS REFORZADAS**



---

## Capítulo 2

# ESPUMAS POLIMÉRICAS REFORZADAS

---

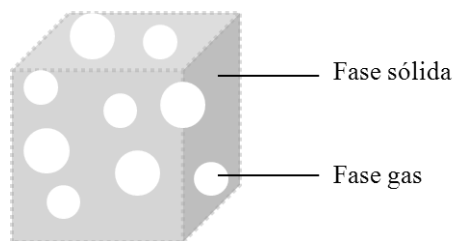
En el presente capítulo se introduce el concepto de espuma y se presentan las ideas fundamentales de estos materiales. Asimismo, se realiza una clasificación de los distintos tipos de espumas. Seguidamente, se resumen los fundamentos básicos del proceso de formación de las espumas poliméricas y se tratan las relaciones que existen entre las propiedades de estos materiales y entre estas y su estructura. Posteriormente, se describen las materias primas, los refuerzos y las técnicas empleadas en la producción de espumas poliméricas. Además, se abordan algunas de los ensayos y

---

técnicas más importantes para la caracterización de estos materiales. Finalmente, se profundiza en el conocimiento de las espumas poliméricas de tipo fenólico, que son las que se estudian en el presente trabajo experimental.

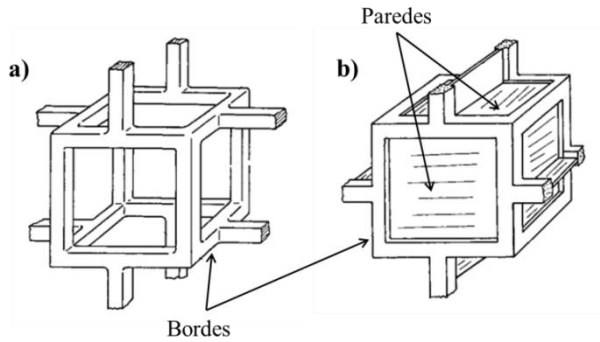
## 2.1 DEFINICIÓN Y CONCEPTOS BÁSICOS DE LAS ESPUMAS

Las espumas, también llamadas sólidos celulares tridimensionales, están constituidas generalmente por un mínimo de dos fases, la matriz sólida y la fase gas la cual se encuentra dispersa en la matriz (Figura 2.1). Existen una gran variedad de espumas naturales como por ejemplo la madera, el corcho y organismos marinos entre otros. Un gran número de productos alimentarios son espumas, como los cereales o las masas elaboradas con harina. También se pueden encontrar este tipo de materiales en multitud de objetos cotidianos, tales como chalecos salvavidas, tablas de surf o apoyabrazos para automóviles (Lee y col., 2007).



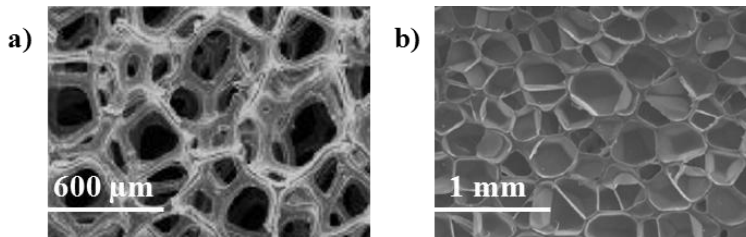
**Figura 2.1** Fase gas dispersa en la fase continua o matriz.

Las espumas están compuestas por celdas en cuyo interior se encuentra la fase gas. Si las celdas no presentan paredes se consideran celdas abiertas y si las presentan, cerradas (Figura 2.2). El tipo de celdas que presenta un material celular es crucial para su aplicación. Por ejemplo, en caso de que se requiera un material para su aplicación como aislante las celdas de la espuma deberán ser cerradas, ya que de este modo la conductividad térmica del material es menor. En caso de que la espuma se vaya a emplear como aislante acústico se requiere un material con celdas abiertas, ya que así se facilita la absorción de ruido (Ashida y Iwasaki, 1995).



**Figura 2.2** Esquema de una celda con forma cúbica  
a) abierta; b) cerrada (Andrews y col., 1999)

En la Figura 2.3 se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido por Low y col. (2011) y Luong y col. (2013) de una espuma de cobre con celdas abiertas y de una espuma de PVC con celdas cerradas, respectivamente. La espuma de cobre no muestra paredes en la estructura de sus celdas (Figura 2.3a), mientras que en el caso de la espuma de PVC sí que se aprecian (Figura 2.3b).



**Figura 2.3** Estructura celular de una espuma a) de cobre de celdas abiertas (Low y col., 2011); b) de PVC de celdas cerradas (Luong y col., 2013).

La forma de las celdas de las espumas puede ser tetraédrica, de prisma rectangular, hexagonal, de octaedro, etc. En función de esta forma, la unión entre las mismas para la conformación de la estructura celular será mediante un número determinado de caras (Gibson y Ashby, 1997). La mayoría de las espumas poliméricas presentan celdas con forma de dodecaedro y paredes pentagonales (Saunders y Klempler, 2004).

---

Entre las propiedades de los sólidos celulares, la densidad es el parámetro más característico, ya que da una idea de la proporción entre la fase sólida y la fase gas de la espuma. Existen dos tipos de densidades, la aparente y la relativa. La densidad aparente ( $\rho$ ) es la densidad del material celular y se determina mediante la siguiente expresión:

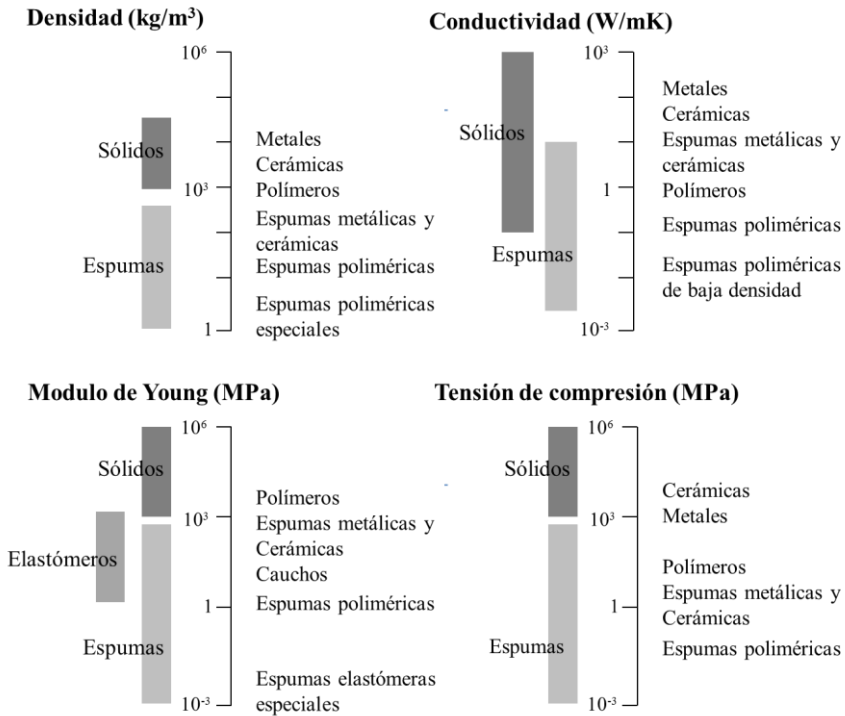
$$\rho = \rho_s(1-G) + \rho_g \quad [2.1]$$

donde  $\rho_s$  es la densidad de la fase sólida de la espuma presente en los bordes y paredes de las celdas;  $\rho_g$  es la densidad de la fase gas que ocupa las celdas de la espuma y  $G$  es la porosidad de la espuma, que corresponde a la relación entre el volumen que ocupan las celdas y el volumen total que ocupa el material (Saunders y Klemmner, 2004). La densidad relativa se determina dividiendo la densidad aparente entre la densidad de la fase sólida de la espuma, es decir, representa la fracción no porosa del material ( $1-G$ ).

La densidad está relacionada con las propiedades físicas más características de este tipo de materiales como son, la resistencia mecánica, las propiedades termofísicas y las propiedades eléctricas. Por tanto, la densidad de la espuma será mayor o menor en función de la aplicación en la que vaya a emplearse. Por ejemplo, en el caso de espumas poliméricas para aislamiento térmico la densidad del material debe ser baja, ya que cuanto mayor sea la proporción de gas menor será la conductividad térmica. En el caso de una espuma que se vaya a emplear en aplicaciones estructurales en las que se requiera un material con elevada resistencia mecánica, su densidad deberá ser alta, ya que la fase gas no aporta resistencia mecánica al material (Saunders y Klemmner, 2004; Lee y col., 2007).

## 2.2 CLASIFICACIÓN DE LAS ESPUMAS

Las espumas se pueden clasificar en tres grandes grupos según el material que constituya su matriz: las espumas metálicas, las cerámicas y las poliméricas. En la Figura 2.4 se presenta el intervalo de los valores de algunas propiedades para los materiales sólidos y para sus correspondientes espumas.



**Figura 2.4** Propiedades de los materiales sólidos y de sus correspondientes espumas (Gibson y Ashby, 1997).

Como se observa en la Figura 2.4, todos los materiales en forma de espuma presentan una menor densidad, conductividad térmica y propiedades mecánicas que los materiales sólidos, lo que se debe a la incorporación de la fase gas. Las espumas cerámicas y metálicas muestran densidades, conductividades y propiedades mecánicas mayores a las de las espumas poliméricas debido a las propiedades que ofrecen los materiales sólidos de partida por sí solos. A continuación, se comentan los distintos tipos de espumas.

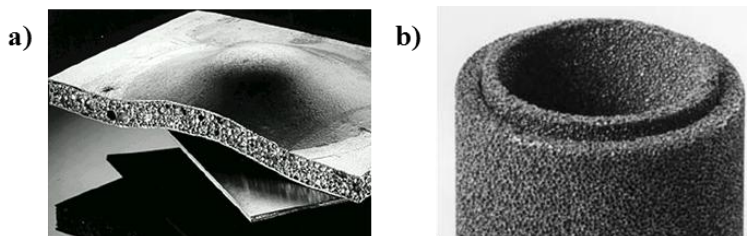
### 2.2.1 Espumas metálicas

Las espumas metálicas están constituidas por celdas cuyos bordes y paredes se componen por un metal (aluminio, cobre, zinc, etc). Los metales presentan una densidad alta (de  $2.700 \text{ kg/m}^3$  para el aluminio a  $8.900 \text{ kg/m}^3$  para el cobre), por lo que

---

las espumas metálicas muestran densidades aparentes elevadas. Los metales presentan altos puntos de fusión, entre 1.000 y 3.000 K, y elevadas propiedades mecánicas, debido a la fuerza del enlace metálico que une sus átomos (Gibson y Ashby, 1997). Asimismo, la conductividad térmica que muestran los materiales metálicos es muy alta ya que contienen electrones libres que se mueven a través del cristal metálico transmitiendo el calor y la electricidad (Smith y Hashemi, 2006).

Las espumas metálicas presentan propiedades que las hacen interesantes para multitud de aplicaciones ingenieriles. Se utilizan en la industria del automóvil, en la fabricación de paragolpes, en paneles laterales, elementos de protección interna de ocupantes, etc. En la industria ferroviaria se han empleado en la fabricación de elementos anticolidión por su elevada capacidad para absorber energía (Irausquín, 2012). En la industria naval se usan en plataformas, mamparos estructurales, etc (Figura 2.5a). También se emplean para aislamiento acústico en paredes y techos, en intercambiadores de calor y en la fabricación de filtros (Figura 2.5b) entre otras muchas aplicaciones (Banhart, 2001).



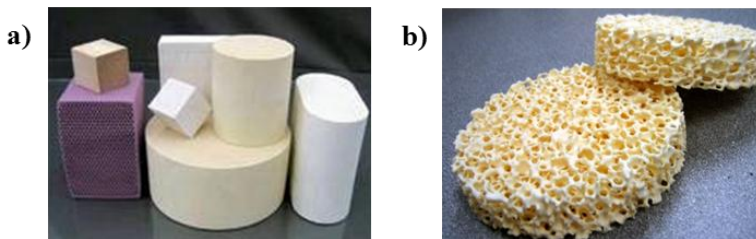
**Figura 2.5** espumas metálicas a) material para embarcación;  
b) para filtrado de aceites material (Banhart, 2001).

### 2.2.2 Espumas cerámicas

Las espumas cerámicas están compuestas por una matriz cerámica como puede ser la alúmina, el carburo de silicio o el óxido de circonio. Las cerámicas son componentes inorgánicos cristalinos que pueden estar unidos por enlaces de tipo iónico, como el óxido de magnesio, o covalente, como en el caso de los silicatos; en ambos casos se trata de enlaces relativamente fuertes. Al igual que en el caso de las

espumas metálicas, las densidades aparentes de las espumas cerámicas son elevadas, debido a que los materiales cerámicos presentan altas densidades. Por ejemplo, la densidad de la alúmina es de  $3.900 \text{ kg/m}^3$  (Gibson y Ashby, 1997). Asimismo, estos materiales muestran puntos de fusión altos y elevadas conductividades debido al fuerte acoplamiento de sus átomos. Sin embargo, la conductividad térmica de estas espumas es inferior a la que presentan las metálicas. Las espumas cerámicas, además, muestran una alta resistencia mecánica, lo que no es óbice para que los materiales sean bastante frágiles (Smith y Hashemi, 2006).

Las espumas cerámicas se utilizan para la fabricación de absorbentes en coberturas de catalizadores (Figura 2.6a), en la fabricación de filtros (Figura 2.6b), como aislantes y en materiales para la construcción, entre otras aplicaciones (Muhamad Nor y col., 2008). Estos materiales también se emplean en biotecnología y en la industria biomédica, para simular huesos y para fabricar bio-implantes (Zhang y col., 2006).



**Figura 2.6** Ejemplos de aplicaciones de espumas cerámicas para a) soportes de catalizadores; b) filtros.

### 2.2.3 Espumas poliméricas

Las espumas poliméricas son los materiales celulares más comunes; presentan celdas cuyos bordes y paredes se componen por un polímero. Pertenecen a este grupo las espumas de polietileno, de poliuretano y las fenólicas, entre otras. Estos materiales se pueden clasificar a su vez en tres grupos, las espumas termoestables, las termoplásticas y las elastómeras en función del tipo de polímero que las constituya. Los enlaces o interacciones que presentan los polímeros son de menor intensidad que en el

---

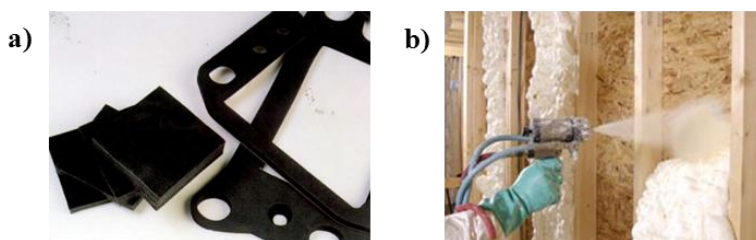
caso de los metales y las cerámicas, lo que se ve reflejado en sus propiedades (Gibson y Ashby, 1997). Estas espumas presentan un intervalo de densidad muy amplio (3-900 kg/m<sup>3</sup>), valores de densidad en cualquier caso inferiores a los que muestran las espumas metálicas y las espumas cerámicas. Así, las espumas poliméricas se pueden agrupar también en función de su densidad aparente según la siguiente clasificación (Saunders y Klempner, 2004):

- ✓ Muy ligeras ( $\rho = 3-50 \text{ kg/m}^3$ )
- ✓ Ligeras ( $\rho = 50-200 \text{ kg/m}^3$ )
- ✓ Medias ( $\rho = 200-500 \text{ kg/m}^3$ )
- ✓ Pesadas ( $\rho = 500-700 \text{ kg/m}^3$ )
- ✓ Muy pesadas ( $\rho = 500-900 \text{ kg/m}^3$ )

En cuanto a la conductividad térmica, los polímeros presentan valores en torno a 0,3 W/m-K, mucho menores que los de las espumas metálicas y cerámicas debido al tipo de enlace que presentan. La resistencia mecánica de estos materiales es también inferior a la de las espumas metálicas o cerámicas; por ejemplo, el polipropileno presenta un módulo de Young de 1,2-1,7 GPa, mientras que en el aluminio este módulo llega a los 69 GPa (Gibson y Ashby, 1997).

El comportamiento mecánico de las espumas poliméricas depende de la temperatura de transición vítrea del polímero que las constituye. De este modo, según su comportamiento elástico las espumas poliméricas pueden ser flexibles, semiflexibles, semirrígidas y rígidas dependiendo de si su temperatura de transición vítrea se encuentra por encima o por debajo de la temperatura ambiente (Klempner, 2004). Las espumas flexibles o semiflexibles muestran una temperatura de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente. Se emplean en la industria del transporte (Figura 2.7a), del mueble, textil, del calzado, en la fabricación de embalajes, de juguetes, de juntas, de material deportivo y como aislamiento acústico (Okoroafor y Frisch, 1995). Las espumas rígidas, las cuales presentan su temperatura de transición vítrea por encima de la temperatura ambiente, se utilizan como aislantes en la industria

de la construcción (Figura 2.7b), en tuberías y tanques, en la industria del transporte, en la fabricación de embalajes, en contenedores de alimentos y bebidas, en la industria del mueble y en la decoración de interiores (Klempner, 2004).



**Figura 2.7** Espumas poliméricas a) pieza de un automóvil; b) aislante en la construcción.

#### 2.2.4 Espumas fenólicas

Las espumas fenólicas son materiales poliméricos celulares cuya matriz es de tipo fenólico. Estas espumas poliméricas se caracterizan por ser, en general, ligeras y rígidas. Existen dos tipos de espumas fenólicas, las sintéticas y las de reacción. Las primeras se formulan a partir de microesferas de resina fenólica que se combinan con resinas poliéster o epoxi. Las espumas fenólicas de tipo reacción se producen mediante la mezcla de la resina fenólica con un agente espumante, un catalizador ácido y un surfactante (Whittington, 1978).

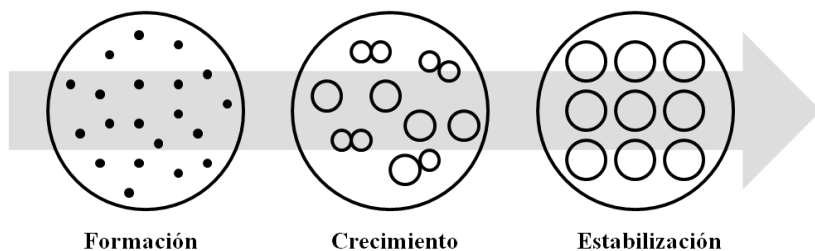
Las espumas fenólicas a su vez se clasifican en resoles y novolacas en función del tipo de resina que se emplee para su formulación. Las resinas fenólicas novolaca se sintetizan en medio ácido con una relación molar fenol/formaldehído superior a la unidad, mientras que las resinas fenólicas tipo resol se formulan en condiciones básicas con una relación molar fenol/formaldehído menor que la unidad (Gardziella y col., 2000). Dentro de este último grupo se encuentran las espumas obtenidas por reacciones de condensación del fenol y el formaldehído y las de éter benfílico, que se obtienen por reacción de éste con fenol y formaldehído (Ashida y Iwasaki, 1995). Las espumas fenólicas de tipo resol de condensación son las más comercializadas, ya que son más

---

fáciles de manejar e implican procesos de producción más sencillos y son en las que se centra el presente trabajo de investigación.

## 2.3 FUNDAMENTOS DE LA FORMACIÓN DE LAS ESPUMAS POLIMÉRICAS

El proceso de formación de las espumas poliméricas se puede dividir en tres etapas. En la primera etapa tiene lugar la formación de las burbujas de gas; en la segunda se produce el crecimiento de las mismas y en la última éstas se estabilizan (Okoroafor y Frisch, 1995). La Figura 2.8 ilustra el proceso de formación de las espumas poliméricas.



**Figura 2.8** Proceso de formación de las espumas poliméricas.

Las etapas en la formación de las espumas poliméricas son las mismas en el caso de ser espumas de celdas cerradas o abiertas. En función de las condiciones de operación y los componentes empleados en su producción, las espumas obtenidas serán de celdas abiertas o cerradas.

### 2.3.1 Formación de las burbujas

En esta primera etapa tiene lugar la formación de las burbujas en el seno del polímero líquido. Cuando la formación de estas burbujas se produce en un sistema líquido homogéneo esta etapa se denomina *autonucleación*. Si existe otra fase en el sistema, como sólidos finos, las burbujas tienden a formarse en la interfase entre el

polímero líquido y el sólido. En este caso el proceso se denomina *nucleación* y las partículas sólidas presentes son los *agentes de nucleación*.

Para que tenga lugar la formación de las burbujas debe existir un incremento en la energía libre del sistema ( $\Delta F$ ), la cual viene definida por la Ecuación 2.2.

$$\Delta F = \gamma \cdot A \quad [2.2]$$

donde  $\gamma$  es la tensión superficial del líquido y  $A$  es el área total de la interfase.

La nucleación de las burbujas se favorece mediante la adición de sustancias que disminuyan la tensión superficial del sistema, como emulsionantes o agentes nucleantes, ya que el incremento en la energía libre necesario para la formación de las mismas es menor. La agitación mecánica del líquido también puede disminuir la tensión superficial del sistema favoreciendo la formación de burbujas en el seno del polímero.

En algunos casos, la formación de las burbujas viene provocada por una disminución de la tensión superficial debida a la formación de zonas calientes en el sistema. Esto ocurre en los procesos de formulación exotérmicos de algunas espumas poliméricas. También se puede producir por la presencia de microburbujas de aire que crecen, generando burbujas de mayor tamaño (Saunders y Klempner, 2004).

### **2.3.2 Crecimiento de las burbujas**

El crecimiento de las burbujas se produce como consecuencia de la diferencia de presión del gas contenido en las burbujas del sistema. En el equilibrio, la presión del gas en una burbuja esférica es mayor que la presión en el líquido que la rodea, dando lugar a una diferencia de presión ( $\Delta p$ ), que se puede expresar mediante la Ecuación [2.3].

---

$$\Delta p = \frac{2 \cdot \gamma}{r} \quad [2.3]$$

donde  $\gamma$  es la tensión superficial del líquido y  $r$  es el radio de la burbuja.

De esta expresión, se puede establecer que la diferencia entre la presión del gas en el interior de la burbuja y la presión del líquido que la rodea es menor cuanto mayor es el tamaño de la burbuja. En el caso de dos burbujas, la diferencia de presión entre las mismas ( $\Delta p'$ ) viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta p' = 2 \cdot \gamma \cdot \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad [2.4]$$

donde  $r_1$  y  $r_2$  corresponden a los radios de las burbujas.

De este modo se puede deducir que en un sistema líquido, la difusión del gas tiene lugar desde las burbujas de menor tamaño a las de mayor tamaño. Así, las burbujas más pequeñas van uniéndose a las más grandes, adquiriendo un tamaño mayor. La adición de sustancias que disminuyen la tensión superficial, como los surfactantes, juegan un papel contrario en esta etapa del proceso de formación de las espumas. Si se reduce la tensión superficial, disminuye la diferencia de presión entre las burbujas de distintos tamaños, lo que da lugar a un mayor número de burbujas de menor tamaño, más estables (Okoroafor y Frisch, 1995).

### **2.3.3 Estabilización de las burbujas**

Las espumas líquidas son termodinámicamente inestables. Además, la gravedad favorece el colapso de estos sistemas. Los líquidos puros no forman espumas estables, por lo que para producir una espuma estable, el sistema líquido debe constituirse al menos de dos componentes; por ejemplo el polímero líquido y un surfactante. Los componentes incorporados en el líquido se añaden en pequeñas cantidades (solutos) y

quedan absorbidos a la superficie de las burbujas formadas en el seno del líquido. Así, la tensión superficial del sistema viene dada en función del tipo y la concentración de soluto absorbido mediante el Teorema de Gibbs:

$$d\gamma = -\sum \Gamma d\mu \quad [2.5]$$

donde  $\Gamma$  es la superficie de exceso del componente adsorbido con potencial químico  $\mu$ .

Si sólo están presentes en el sistema pequeñas cantidades de soluto, por ejemplo de surfactante; al incrementar el área de la superficie de la burbuja, disminuye el valor de  $\Gamma$  y por lo tanto aumenta la tensión superficial del líquido ( $\gamma$ ), lo que impide un mayor desarrollo de la superficie. Este efecto es estabilizante y evita que se formen celdas con paredes de espesor demasiado fino (Saunders y Klempner, 2004).

Cuando la pared de la futura celda se expande, la concentración en la interfase del componente absorbido disminuye. La concentración de éste puede restablecerse mediante dos mecanismos: el efecto Marangoni y el efecto Gibbs. En el caso del efecto Marangoni la concentración del componente absorbido se restablece por el movimiento de las capas del fluido cercanas a la superficie de la burbuja. Al disminuir la concentración de surfactante se forma un gradiente de concentración en la superficie de la burbuja, lo que genera un gradiente de tensión. Este gradiente provoca el desplazamiento de las moléculas del componente absorbido desde las regiones de baja tensión a alta tensión en la interfase gas-líquido, dando lugar al movimiento de las capas de líquido adyacentes (Tan y col., 2006). Mediante el efecto Gibbs el componente absorbido se restablece porque éste se difunde desde zonas del líquido lejanas a la superficie de la burbuja (Okoroafor y Frisch, 1995).

La temperatura del sistema puede influir en la estabilidad de las burbujas. Al aumentar la temperatura disminuye la viscosidad y la tensión superficial del sistema de manera que se forman paredes celulares de menor espesor con más facilidad. Por otro lado, un aumento de la temperatura produce un incremento en la velocidad de

---

polimerización, lo cual puede ser favorable en la formulación de espumas donde la estabilización depende de una etapa de polimerización adicional. El efecto de doble capa eléctrica también puede ayudar a la estabilización de las burbujas. Dicho efecto se produce por la repulsión de las cargas eléctricas de la superficie de las burbujas (Okoroafor y Frisch, 1995).

## 2.4 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS ESPUMAS POLIMÉRICAS

Las propiedades de las espumas poliméricas están íntimamente relacionadas con la estructura que presentan. A su vez, muchas de las propiedades que muestran estos materiales están vinculadas entre sí. Sin embargo, dada la amplia variedad de matrices poliméricas, no es fácil generalizar sobre estas relaciones. En este apartado se ha tratado de resumir conceptos generales (para los que pueden existir excepciones) de las relaciones entre las propiedades y la estructura de las espumas poliméricas.

### 2.4.1 Densidad y morfología

La densidad de las espumas está relacionada con su morfología. Se vincula con el diámetro y el espesor de los bordes y paredes de las celdas, el número de celdas y el contenido en celdas abiertas y cerradas que presente el material. Shutov (2004) propuso una expresión simplificada que relaciona la densidad de la espuma con el diámetro y el espesor de las paredes de las celdas, suponiendo que las celdas tienen forma esférica:

$$\rho = \frac{\pi \delta \rho_s}{D} \quad [2.6]$$

donde  $\rho$  es la densidad aparente de la espuma,  $\rho_s$  corresponde a la densidad del material que constituye las paredes y los bordes de las celdas,  $\delta$  es el espesor de las paredes de las celdas y  $D$  es su diámetro. Así, para un espesor de pared de celda constante, la densidad aparente de una espuma será tanto menor cuanto mayor sea el diámetro de sus celdas. Para un diámetro de celda fijo, la densidad de la espuma disminuye conforme lo

hace el espesor de las paredes celulares. Así, existirán distintas combinaciones de diámetro y espesor de pared de celda para obtener espumas con la misma densidad.

El tamaño de celda está relacionado a su vez con el número de celdas de la espuma. De este modo, cuanto mayor sea el número de celdas en la espuma por unidad de volumen, tanto menor será el tamaño de las mismas. La Ecuación [2.7] relaciona de manera aproximada el número de celdas por unidad de volumen ( $N_c$ ) con el diámetro de las mismas y la densidad de la espuma y la del material que constituye las paredes y bordes de las celdas.

$$N_c \approx \frac{1 - \rho}{10^{-4} D \rho_s} \quad [2.7]$$

La densidad y la estructura de las espumas también pueden relacionarse con el contenido en celdas abiertas que éstas presentan. Cuanto menor sea la densidad, más finos serán los bordes y las paredes de la estructura de la espuma y por lo tanto será más fácil que éstas se rompan en la preparación de los materiales. Asimismo, un aumento en el tamaño de celda de las espumas disminuye la estabilidad de los agregados de burbujas durante la formación de las celdas, lo que puede provocar su rotura (Shutov, 2004).

#### **2.4.2 Propiedades mecánicas, densidad y morfología**

Las propiedades mecánicas de las espumas dependen fuertemente de la densidad que presenten y de las propiedades mecánicas del sólido que constituye los bordes y las paredes de sus celdas. El modelo clásico que relaciona las propiedades mecánicas de las espumas con su densidad es una función potencial del tipo de la que establece la Ecuación [2.8] para relacionar el módulo con la densidad (Hilyard, 1982). Al disminuir la densidad aparente, se incrementa el contenido en fase gas en el material (que no le aporta resistencia) de manera que las propiedades mecánicas disminuyen (Lee y col., 2007).

---

$$\frac{E}{E_s} = C_1 \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^n \quad [2.8]$$

donde  $E$  y  $E_s$  son el módulo de la espuma y del sólido que constituye las paredes de las celdas, respectivamente, y  $C_1$  y  $n$  son constantes experimentales. A escala microscópica, las variables que más influyen sobre estas constantes son: las características de las celdas (abiertas o cerradas), su disposición geométrica (ángulo de intersección) y la forma de las paredes (curvatura). A escala macroscópica, la ordenación de las celdas en la estructura de la espuma es la variable de mayor importancia (Roberts y Garboczi, 2001).

En el caso de espumas con celdas abiertas, la deformación de las celdas se produce por la flexión de sus bordes. Gibson y Ashby (1982) proponen un valor para  $n$  (exponente de la Ecuación [2.8]) de 2 en espumas de celdas abiertas. En espumas de celdas cerradas ésta deformación puede darse por tres mecanismos distintos. Si las paredes de las celdas son más finas que los bordes, la deformación de las celdas se produce por flexión, como en el caso de las espumas con celdas abiertas, y el valor de  $n$  es de 2. Si la deformación de las celdas es por flexión de las paredes, el valor de  $n$  es de 3 (Gibson y Ashby, 1982). En caso de que el mecanismo de deformación dominante sea por extensión de las paredes de las celdas,  $n$  suele encontrarse entre 1 y 2 (Roberts y Garboczi, 2001).

Gibson y Ashby (1997) propusieron una expresión para relacionar el módulo con la densidad de espumas de celdas cerradas (Ecuación [2.9]), en la que se incluye un término que considera la presión que ejerce el gas que se encuentra en el interior de las celdas, suponiendo que éstas tienen forma cúbica (Figura 2.2). El primer término de esta expresión coincide para espumas con celdas abiertas y cerradas, ya que representa la contribución de los bordes de las celdas. El segundo término se corresponde con la contribución de las paredes celulares por lo que en el caso de las espumas con celdas abiertas sería 0.

$$\frac{E}{E_s} = C_1 \cdot \phi \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^2 + C_2 (1 - \phi) \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right) \quad [2.9]$$

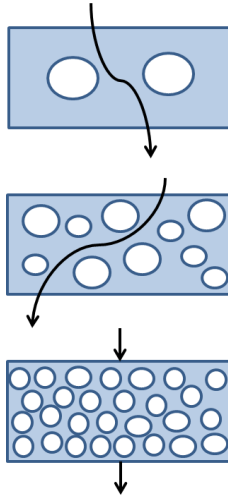
donde  $\phi$  representa la fracción de sólido que se encuentra en los bordes de las celdas de la espuma. En el caso de una espuma de celdas abiertas su valor sería 1. Un  $\phi$  bajo corresponde a espumas con celdas de paredes de gran espesor (Park y Nutt, 2001).

Respecto a la relación entre la morfología y las propiedades mecánicas, Rodríguez-Pérez y col. (2010) observaron que para espumas poliméricas de igual densidad relativa, un incremento en el diámetro de celda de la espuma no influía sobre el módulo de compresión. Asimismo, cuanto más homogénea sea la distribución de tamaños de celda en una espuma polimérica mejores serán sus propiedades mecánicas, ya que la propagación de los esfuerzos a los que quede sometido el material es más uniforme. La presencia de celdas abiertas en espumas de celda cerrada da lugar a una peor transmisión de carga en la estructura del material, lo que influye negativamente sobre sus propiedades mecánicas (Saiz, 2012).

### 2.4.3 Conductividad térmica, densidad y morfología

La conductividad térmica está relacionada con la densidad de los materiales celulares y con su morfología. Cuanto menor sea la densidad de la espuma menor será su conductividad térmica (Lacoste y col., 2013). La disminución de la densidad de una espuma polimérica lleva consigo un incremento de la relación entre la fase gas y la fase sólida presentes en el material. Dado que la conductividad de la fase gas es mucho menor que la de la fase sólida, un mayor contenido de la fase gas dará lugar a conductividades térmicas menores.

La conductividad térmica de las espumas poliméricas disminuye conforme lo hace su tamaño de celda, ya que existe un menor número de caminos para la transferencia de calor por convección y radiación (Lee y col., 2007). En la Figura 2.9 se ilustra el flujo de calor en espumas con distintos tamaños de celda.



**Figura 2.9** Flujo de calor en espumas poliméricas con distintos tamaños de celda (Lee y col., 2007).

Cuanto mayor es el contenido de celdas abiertas en las espumas poliméricas, más alta es su conductividad térmica, ya que se facilita la difusión del calor. Asimismo, si el contenido en celdas abiertas es elevado, la difusión de agua y humedad a través de los materiales es también mayor, lo que aumenta su conductividad térmica (Shutov, 2004). Por lo tanto, una espuma polimérica presentará una mayor eficiencia como aislante cuanto más pequeño sea el tamaño de las celdas que constituyan su estructura y menor sea el número de celdas abiertas que presente.

## 2.5 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS POLIMÉRICAS REFORZADAS O NO

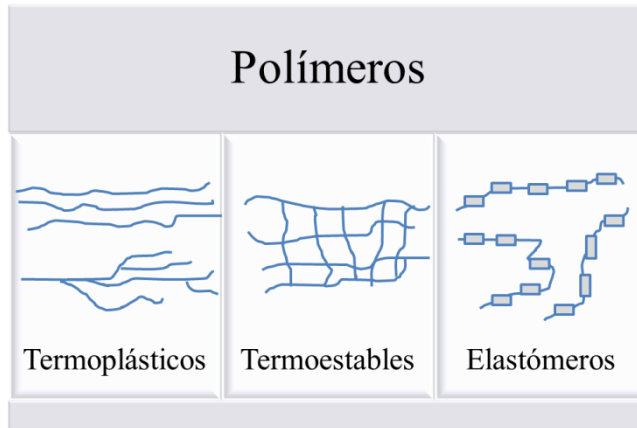
En este apartado se aborda el estudio de las posibles materias primas empleadas en la preparación de espumas poliméricas que se extiende a sus refuerzos, tratados aparte. Asimismo, se incluyen los métodos de producción de estos materiales poliméricos y de las técnicas de caracterización. Se termina con un apartado destinado a conocer la formulación y las aplicaciones de las espumas fenólicas, campo en el que se centra el presente trabajo.

### 2.5.1 Materias primas

A continuación se recogen las materias primas necesarias para la producción de las espumas poliméricas, cuales son: los polímeros, los agentes espumantes, los surfactantes, los catalizadores y agentes de curado y los aditivos. Asimismo, se abordan los refuerzos empleados para mejorar las propiedades de este tipo de materiales.

#### 2.5.1.1 Polímeros

Los polímeros empleados para la fabricación de espumas poliméricas se pueden clasificar en termoestables, termoplásticos y elastómeros, como se indicó anteriormente. Los polímeros termoplásticos están constituidos por cadenas independientes que presentan poco o ningún grado de reticulación. Las interacciones entre las cadenas del polímero pueden ser fuerzas de Van der Waals, de enlace de hidrógeno o fuertes interacciones dipolo-dipolo (Figura 2.10). Estos polímeros se funden fácilmente al aumentar la temperatura y se disuelven en disolventes. Pertenecen a este grupo, entre otros, el cloruro de polivinilo, el poliestireno y el polipropileno (Tabla 2.1).



**Figura 2.10** Disposición de las cadenas de los polímeros termoplásticos, Termoestables y elastómeros (Besednjak, 2005).

Los polímeros termoestables presentan un entrecruzamiento total de las cadenas que los constituyen (Figura 2.10). Se fabrican generalmente a partir de precursores líquidos o semisólidos que endurecen de manera irreversible como consecuencia de una reacción de policondensación, polimerización o curado, obteniéndose materiales que a temperatura ambiente son duros y frágiles (Miravete y col., 2000).

Estos polímeros, al contrario que los termoplásticos, no funden al aplicarles temperatura. Presentan mejor resistencia al impacto, a los disolventes, a temperaturas extremas y a la penetración de gases, pero son más frágiles y su procesamiento es más complejo. Algunos ejemplos de este tipo de polímeros son las resinas epoxi, las de poliuretano o las fenólicas (Tabla 2.1).

**Tabla 2.1** Polímeros para la producción de espumas poliméricas.  
(Gibson y Ashby, 1997).

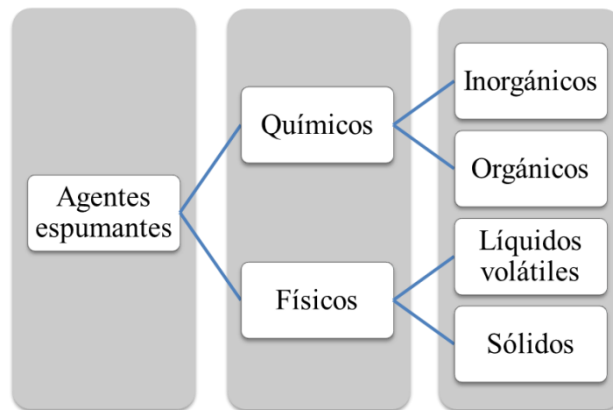
<b>Termoplásticos</b>	PE	Polietileno
	LDPE	Polietileno de baja densidad
	HDPE	Polietileno de alta densidad
	PS	Poliestireno
	PP	Polipropileno
	PMMA	Polimetilmetacrilato
	PVC	Polivinilcloruro
	PC	Policarbonato
	PA	Poliamida (nylon)
	PVDF	Polifluoruro de vinilideno
	PTFE	Politetrafluoroetileno
	PET	Polietilentereftalato
<b>Termoestables</b>	EP	Epoxi
	UP	Poliéster insaturado
	PUR	Poliuretano
	PF	Fenólico
<b>Elastómeros</b>	NR	Caucho natural
	BR	Polibutadieno
	IR	Poliisopreno sintético
	CR	Policloropreno
	BUTYL	Caucho de butilo
	PIB	Poliisobutileno

Los elastómeros están formados por cadenas que tienen mucha libertad de movimiento molecular, lo que les confiere un estado gomelástico a temperatura ambiente (Figura 2.10). Son hinchables, infusibles e insolubles. Ejemplos de este tipo de polímeros son los cauchos o el policloropreno (Tabla 2.1). En el presente trabajo de investigación se va a emplear un polímero termoestable de tipo fenólico para la formulación de la espuma polimérica estudiada.

---

### 2.5.1.2 Agentes espumantes

Los agentes espumantes son las sustancias que generan la fase gas en el polímero que constituye la matriz de la espuma, originando la estructura celular característica de estos materiales. Los agentes espumantes juegan un papel muy importante en la formulación de las espumas poliméricas, ya que además de ser el principal factor en el control de la densidad de las espumas afecta a su morfología y microestructura (Singh, 2004). La concentración de agente espumante en las espumas poliméricas ha de ser tal que la estructura celular del material no colapse (Carvalho y col., 2003). Estas sustancias se clasifican, generalmente, atendiendo al mecanismo mediante el cual se produce el gas que queda incorporado en el polímero. De este modo, los agentes espumantes se pueden clasificar en agentes espumantes químicos o físicos (Landrock, 1995). En la Figura 2.11 se presenta su clasificación.



**Figura 2.11** Clasificación de los agentes espumantes.

Los agentes espumantes químicos son sustancias o mezclas de sustancias que liberan gas como resultado de reacciones químicas en el proceso de formulación, como reacciones de descomposición térmica, o reacciones del propio agente espumante con otros componentes del medio de formulación de la espuma. Estas sustancias presentan grandes ventajas respecto a los agentes espumantes físicos, como son su fácil incorporación en el sistema de formulación y su sencillo procesado. Asimismo, estos

agentes espumantes tienen menores costes que los físicos, ya que estos últimos deben estar almacenados en condiciones especiales.

Los espumantes químicos a su vez pueden clasificarse en inorgánicos, como el carbonato amónico o carbonatos de metales alcalinos, y orgánicos, como son entre otros los compuestos azo, diazo y N-nitroso o derivados de la urea. Un ejemplo de este segundo grupo de agentes espumantes es la azodicarbonamida que se emplea en la producción de espumas de polietileno (Cardoso y col., 1998; Ruiz-Herrero y col., 2005; Dias y de Andrade e Silva, 2007). Los agentes espumantes inorgánicos liberan gases generados en la descomposición térmica de los mismos. Aunque son muy empleados en la producción de espumas poliméricas, presentan limitaciones si se requiere llegar a espumas de alta calidad, ya que dan lugar a materiales con una estructura heterogénea y un elevado número de celdas abiertas. Los agentes espumantes orgánicos presentan grandes ventajas, como es que la generación de gas en el sistema de formulación de las espumas es irreversible y que se pueden mezclar uniformemente con los demás compuestos presentes en la mezcla de formulación del material. Sin embargo, estos agentes espumantes tienen un mayor coste que los agentes espumantes inorgánicos, son tóxicos y, además, pueden plastificar el polímero reduciendo así su estabilidad térmica (Shutov y Visco, 2004).

Los agentes espumantes físicos son sustancias que liberan gases producidos en procesos físicos (evaporación o desorción), sin experimentar transformaciones químicas. Éstos a su vez pueden clasificarse en líquidos volátiles y espumantes sólidos. Los líquidos volátiles empleados en la formulación de las espumas poliméricas son muy caros y requieren equipos especiales de almacenamiento, bombeo, compresión, etc. Entre estos, los clorofluorocarburos (CFCs) y los hidroclorofluorocarburos (HCFCs) han sido ampliamente empleados en la fabricación de espumas de poliuretano, poliéster y polietileno (Shutov y Visco, 2004). Actualmente, estas sustancias están clasificadas como destructores del ozono de la atmósfera y su uso está erradicado. Este hecho ha llevado a la búsqueda de otras alternativas, como el uso de hidrofluorocarburos (HFCs) e hidrocarburos. Yang y col. (2007) emplean como agente

espumante el HFRC245fa como sustituto de CFCs en la producción de espumas de poliuretano, mientras que Abdel Hakim y col. (2011) utilizan agua destilada como agente espumante. En cuanto a las espumas fenólicas, se emplea n-pentano como alternativa (Shen y col., 2003; Zhuang y col., 2010). En la Tabla 2.2 se presenta el potencial de calentamiento global (GWP) y el potencial de destrucción de ozono (ODP) de varios agentes espumantes. Destacar que, el n-pentano y el iso-pentano son las sustancias que menor GWP y ODP presentan, por lo que desde un punto de vista medioambiental son los mejores espumantes físicos alternativos para la formulación de espumas poliméricas.

**Tabla 2.2** Parámetros medioambientales de agentes espumantes físicos alternativos (Shutov y Visco, 2004).

<b>Agente espumante</b>	<b>GWP*</b>	<b>ODP</b>
R-365mfc	810	0
R-245fa	820	0
R-134 <sup>a</sup>	1300	0
R-11	4000	1
R-141b	630	0,11
R-142b	1800	0,065
R-152a	140	0
n-pentano	11	0
Iso-pentano	11	0

\*100 años

En el caso de los agentes espumantes sólidos, el gas se libera en el sistema de formulación como consecuencia de su desorción de un sólido (adsorbente). Ejemplos de adsorbentes son el carbón activo con estructura microporosa, el carbonato cálcico, la diatomita y los silicatos. Los agentes espumantes sólidos presentan limitaciones, ya que la difusión de gases en las capilaridades del adsorbente hace imposible la obtención de materiales de baja densidad y de estructura celular uniforme. Por este motivo son los

menos empleados. Dentro de este tipo de espumantes se encuentran los compuestos azoicos como el azoisobutironitrilo o la azodicarbonamida (Shutov y Visco, 2004).

### 2.5.1.3 Surfactantes

Los surfactantes son sustancias que modifican la tensión superficial del sistema líquido en el que son introducidos (Whittington, 1978). En la formulación de las espumas poliméricas, los surfactantes proporcionan estabilidad al polímero durante el proceso de formación de la espuma y ayudan a controlar el tamaño y la uniformidad de las celdas formadas en la estructura del material. La elección del surfactante depende del método de preparación de las espumas y de la aplicación en la que éstas se vayan a emplear. En la producción de espumas poliméricas flexibles se emplean surfactantes no iónicos, aniónicos y siliconas. Por ejemplo, en la formulación de espumas de poliéter flexibles se emplean siliconas polidimetilsiloxano o polioxialquileno (Landrock, 1995).

En la fabricación de espumas poliméricas rígidas se utilizan surfactantes iónicos, no iónicos y siliconas. En muchos casos se añaden surfactantes como copolímeros. Por lo general, con las siliconas de elevada viscosidad adicionadas como copolímeros se obtienen celdas más pequeñas en la estructura de las espumas. El empleo de siliconas da lugar a materiales con un mayor contenido en celdas cerradas de mejor resistencia mecánica (Landrock, 1995). Otros surfactantes que actúan del mismo modo que las siliconas son los *Spans*, *Tweens* y *Emulphors*. En la formulación de espumas de poliuretano, Gu y col. (2013) emplean una mezcla de polixiloxano y pirrolidina; mientras que Sarier y Onder (2007) incorporan aceite de silicona. En cuanto a las espumas fenólicas, Shen y col. (2003) emplean Tween® 40.

### 2.5.1.4 Catalizadores y agentes de curado

Los catalizadores aceleran el curso de una reacción química. Se adicionan en pequeñas cantidades y no quedan afectados por la reacción de manera permanente (Whittington, 1978). Existen también catalizadores negativos (inhibidores o retardantes), los cuales disminuyen la velocidad de reacción.

---

En la producción de espumas flexibles de poliuretano se suelen añadir aminas como catalizadores, mientras que en la fabricación de espumas rígidas se emplean aminas terciarias y compuestos organometálicos (Herrington y col., 2004). En el caso de las espumas de poliuretano se añaden catalizadores de estaño y aminas terciarias. Sarier y Onder (2007) emplean trietilendiamina en la formulación de espumas de poliuretano. En la producción de espumas fenólicas se utilizan catalizadores ácidos como los ácidos fenolsulfónico, toluensulfónico y silensulfónico (Carvalho y col., 2003; Shen y col., 2003).

Los agentes de curado o endurecedores son sustancias o mezcla de sustancias que promueven o controlan la reacción de curado de plásticos y cauchos. Se añaden en mayor proporción que los catalizadores y reaccionan fácilmente con los grupos del prepolímero haciéndolo más reactivo y promoviendo el entrecruzamiento de sus cadenas. Algunos de los endurecedores más empleados son los amínicos. Alonso y col. (2006b) y Kim y Plubrai (2004) emplearon aminas para el curado de una espuma epoxi reforzada con fibra de vidrio y una espuma epoxi sintética, respectivamente. Los cocatalizadores, también llamados aceleradores, son sustancias que normalmente actúan junto con el catalizador o agente de curado acelerando aún más la reacción (Whittington, 1978).

#### 2.5.1.5 Otros aditivos

Los retardantes al fuego se emplean comúnmente en la producción de espumas poliméricas y son sustancias que reducen la tendencia de los plásticos a oxidarse con aparición de llamas (Whittington, 1978). Estos aditivos se pueden incorporar durante la fabricación del material o sobre la superficie del producto acabado. Existen dos tipos de retardantes, los no reactivos, los cuales se incorporan sin experimentar reacción química con el resto de componentes del sistema de formulación, y los monómeros reactivos o agentes de entrecruzamiento, que generalmente reaccionan con la estructura del polímero (Landrock, 1995).

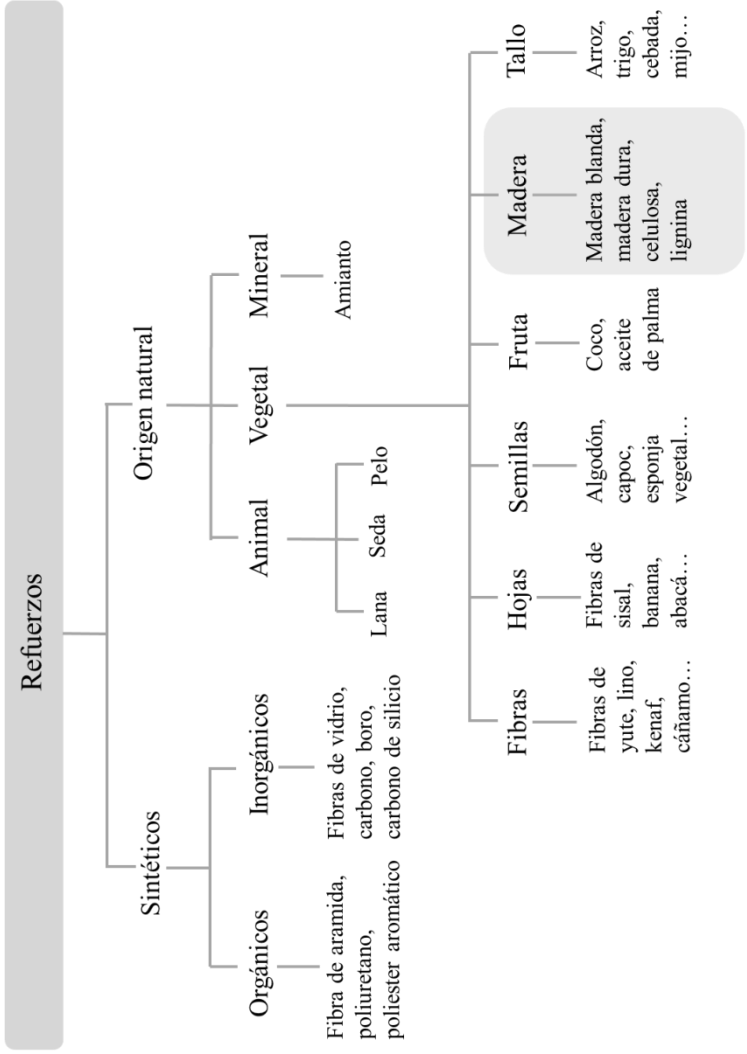
Entre los retardantes al fuego no reactivos se encuentran los polímeros halogenados y la alúmina trihidratada. Algunos ejemplos de retardantes químicos son el tetrabromobisfenol, el dibromomononeopentyl y el glicol tetrabromoftálico. En los últimos años el consumo de retardantes al fuego basados en compuestos de fósforo, bien sean físicos o químicos, se ha incrementado considerablemente, siendo los potenciales sustitutos de los retardantes bromados que son tóxicos (van der Veen y de Boer, 2012).

Otros aditivos empleados en las espumas poliméricas son los estabilizadores. Estas sustancias se usan para mantener las propiedades físicas y químicas de los materiales en valores adecuados durante su procesado o su aplicación. Algunos ejemplos de estabilizadores son los antioxidantes, estabilizadores de viscosidad, biocidas, fungicidas y estabilizadores de luz y de radiación ultravioleta (Demir y col., 2008; Sun y col., 2013).

Los agentes antiestáticos son sustancias que imparten un ligero grado de conductividad a los materiales para prevenir la aparición de cargas electrostáticas en el material final. Entre estas sustancias se encuentran los ésteres de fosfato, los glicoles de polietileno, la glicerina y las sales de amonio cuaternario (Landrock, 1995).

## **2.5.2 Refuerzos**

Los refuerzos incorporados a las espumas poliméricas son, generalmente, fibras aunque en algunos casos se incorporan partículas. La clasificación más extendida para estos refuerzos es la que se realiza según su origen y composición (Figura 2.12). De este modo, se pueden distinguir dos grandes grupos de refuerzos, los sintéticos y los de origen natural. Los refuerzos sintéticos se fabrican mediante procesos industriales y a su vez pueden ser de naturaleza orgánica (fibra de aramida, de poliuretano, etc.) o inorgánica (fibra de vidrio, de carbono, etc.).



**Figura 2.12** Clasificación de los refuerzos incorporados en materiales poliméricos. Adaptado de Jawaid y Abdul Khalil (2011).

Los refuerzos de origen natural se obtienen de animales, vegetales o minerales. La lana, la seda y el pelo de animales son los principales refuerzos de origen animal. El refuerzo de origen mineral más destacado es el amianto. Actualmente, su uso ha sido prohibido en los países desarrollados debido a que es una sustancia carcinógena. Los refuerzos de origen vegetal, también llamados refuerzos lignocelulósicos, son los más extendidos para su aplicación en materiales poliméricos. Dentro de este grupo, se distinguen diferentes subgrupos en función de la procedencia del refuerzo. Éstos pueden derivar de las fibras de los vegetales (fibras de yute, de lino, etc.), de las semillas (fibras de sisal, abacá, etc.), de las frutas (de coco, aceite de palma, etc.), de madera (madera blanda, celulosa, etc.) o de los tallos (arroz, trigo, etc.). A continuación se describen los diferentes tipos de refuerzos empleados en espumas poliméricas.

#### 2.5.2.1 Refuerzos sintéticos

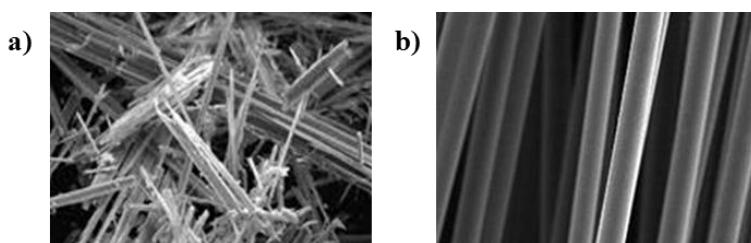
Dentro de este grupo de refuerzos cabe destacar las fibras de vidrio (Figura 2.13a), las cuales se caracterizan por presentar una buena adherencia a la matriz, ser aislantes eléctricos y térmicos y ser incombustibles e imputrescibles. Asimismo, muestran una gran disponibilidad y bajo coste (Miravete y col., 2000). Numerosos trabajos de investigación estudian la incorporación de este tipo de fibras en espumas poliméricas. Alonso y col. (2006b) investigan el refuerzo de espumas epoxi con fibras de vidrio. Shen y Nutt (2003) y Desai y col. (2008b) incorporaron este refuerzo en espumas fenólicas, mientras que Petchwattana y Covavisaruch (2011) lo hicieron en espumas de poliuretano.

La fabricación de las fibras de vidrio se basa en el estiramiento de una vena o veta de vidrio fundido e inmediata solidificación. Éste se divide en cinco etapas: composición-fusión, fibrado, ensimado, bobinado y secado. Las fibras de vidrio pueden ser de tipo E y de tipo S. Las de tipo E presentan una composición típica de un 52-56 % de  $\text{SiO}_2$ , un 10-12 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , un 25 % de  $\text{CaO}$  y un 8-13 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , mientras que la composición típica de las fibras de vidrio S es de un 65 % de  $\text{SiO}_2$ , un 25 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y un 10 % de  $\text{MgO}$ . Las segundas muestran una relación entre la resistencia mecánica y

---

el peso mayor que las primeras, pero un coste menor. Las fibras de vidrio E se emplean en la fabricación de material deportivo, en materiales de construcción, en la industria del automóvil, etc. Las fibras de vidrio S se utilizan habitualmente en aplicaciones militares y aeroespaciales (Smith y Hashemi, 2006).

Otro de los refuerzos sintéticos inorgánicos más empleados son las fibras de carbono (Figura 2.13b), que presentan una resistencia mecánica muy elevada pero que son muy caras, por lo que se usan en aplicaciones de estructuras sometidas a cargas repetitivas o a fatiga. Wouterson y col. (2007) y Colloca y col. (2013) emplearon este tipo de fibras para el refuerzo de espumas sintéticas epoxi destinadas a aplicaciones aeroespaciales. Las fibras de carbono se fabrican a partir de precursores (poliacrilinitrilo, mesofase del alquitrán o celulosa) que se hilan utilizando la técnica de hilado húmedo (Smith y Hashemi, 2006). Las fibras se calientan a 200-300 °C y se alargan progresivamente; posteriormente se carbonizan. Existen tres tipos de fibras de carbono: la de alto módulo (HM), la de alta resistencia (HR) y la de carbono III. La fibra de carbono de alto módulo es la que requiere una mayor temperatura en su tratamiento. La de alta resistencia se carboniza a la temperatura que da lugar a la mayor resistencia de tensión y es la más resistente. La fibra de carbono III se produce a temperaturas más bajas y es la más económica de las tres (Miravete y col., 2000).



**Figura 2.13** a) Fibras de vidrio; b) fibras de carbono.

Las fibras de boro y las de carburo de silicio también se emplean en la fabricación de materiales poliméricos. Las primeras presentan una elevada resistencia mecánica, pero son caras, ya que se fabrican por deposición de boro en tungsteno. Las fibras de

carbono de silicio son muy estables, incluso en atmósferas inertes y presentan un menor coste que las de boro (Miravete y col., 2000).

En cuanto a los refuerzos orgánicos, la fibra de aramida es el refuerzo más incorporado en materiales poliméricos. Esta fibra presenta una elevada resistencia mecánica y a la corrosión. Alonso y col. (2006a) estudiaron el refuerzo de espumas epoxi con fibras de aramida. Desai y col. (2008b) y Shen y Nutt (2003) incorporaron este refuerzo en espumas fenólicas. La aramida es una poliamida aromática del tipo politereftalato de polifenilendiamina, cuya estructura química es perfectamente regular. Se fabrica por procesos de extrusión de hilado en los que se disuelve el polímero en un disolvente a una temperatura comprendida entre -80 y -50 °C y se somete a extrusión en un cilindro que se encuentra a 200 °C, donde el disolvente se evapora, quedando la fibra en estado sólido (Smith y Hashemi, 2006). Existen dos tipos grupos de fibras de aramida que toman el nombre de la empresa que las comercializa (*Du Pont*), las fibras de aramida Kevlar® y las Nomex®. Las fibras Kevlar® presentan una estructura simétrica con anillos aromáticos *para*-orientados, mientras que los anillos de la estructura de las fibras Nomex® se encuentran en posición *orto*. Las fibras de aramida Kevlar® muestran una mayor resistencia mecánica a la tracción por lo que es el tipo de fibra más utilizada en el refuerzo de materiales compuestos. Dentro de este tipo de fibras se distinguen las fibras Kevlar® 29 y las Kevlar® 49. Las primeras se emplean en paracaídas, cuerdas, etc; las segundas en aplicaciones aeroespaciales y en la industria automotriz, debido a que muestran una mayor resistencia mecánica que las kevlar ® 29 (Miravete y col., 2000; Smith y Hashemi, 2006).

Las fibras de polietileno pertenecen también al grupo de las fibras de aramida y presentan unas propiedades parecidas a las de estas últimas. Sin embargo, muestran una adherencia pobre a la matriz lo que limita las propiedades mecánicas de los materiales a los que refuerza. Además, sus propiedades mecánicas disminuyen considerablemente al aumentar la temperatura (Miravete y col., 2000). En la Tabla 2.3 se recogen las principales propiedades de las fibras sintéticas más empleadas en el refuerzo de materiales poliméricos.

**Tabla 2.3** Propiedades y precio de fibras sintéticas.  
Adaptado de Vallejos (2006).

<b>Fibra</b>	<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Resistencia a la tensión (MPa)</b>	<b>Módulo de tensión (GPa)</b>	<b>Precio (€/kg)</b>
Vidrio (E)	2,6	3.447	76	2,10
Carbono (HM)	1,8	5.102	241	42,5
Aramida (kevlar 29)	1,4	3.600	41	31,5

(*l*) Tipo de fibra

Las fibras de carbono ofrecen la mejor combinación de propiedades de alta resistencia (resistencia a la tensión), elevada rigidez (alto módulo de tensión) y baja densidad, pero su coste es muy alto. Las fibras de aramida muestran una buena combinación de propiedades mecánicas y densidad, pero su resistencia mecánica no es tan alta como en el caso de las de las fibras de carbono y también presentan un coste elevado. Las fibras de vidrio tienen menor resistencia y módulo y además muestran una mayor densidad. No obstante, debido a que su precio es más de 15 veces menor que el de las fibras de carbono y de aramida, las fibras de vidrio son el material sintético más usado en el refuerzo de materiales poliméricos.

#### 2.5.2.2 Refuerzos de origen natural

Los refuerzos de origen natural más destacados son los de origen vegetal, los cuales han sido ampliamente utilizados como refuerzo en materiales poliméricos debido a su bajo coste, que son renovables, más fácilmente biodegradables que los refuerzos sintéticos, ligeros y resistentes (Ichazo y col., 2001; Mohanty y col., 2005; Avérous y Le Digabel, 2006; Abdelmouleh y col., 2007; Haq y col., 2008; Satyanarayana y col., 2009; Bledzki y Jaszkiwicz, 2010; Ku y col., 2010; Jawaid y Abdul Khalil, 2011). En relación a espumas poliméricas, Soykeabkaew y col. (2004) y Bledzki y col. (2001) estudiaron la incorporación de fibras de lino y de yute en espumas de almidón y de poliuretano, respectivamente. Petchwattana y Covavisaruch (2011) incorporaron partículas de cáscara de arroz en espumas de PVC y Bénézet y col. (2012) fibras de cáñamo, algodón y celulosa en espumas de almidón. Quizá el refuerzo

de origen vegetal más empleado en espumas poliméricas sea la madera. Bledzki y Faruk (2004) y Bledzki y Omar (2006) incorporaron fibras de madera en espumas de polipropileno, mientras que Neagu y col. (2009) lo hicieron en una espuma de ácido poliláctico.

Los refuerzos de origen vegetal o lignocelulósicos se componen de celulosa, lignina, hemicelulosas y extractos (Tabla 2.4). Estos refuerzos están formados por celdas alargadas de paredes finas que presentan varias capas. Dichas paredes se componen de microfibrillas de celulosa que actúan como refuerzo en una matriz constituida por hemicelulosa y lignina. La celulosa proporciona resistencia a su estructura, mientras que la lignina le aporta rigidez.

El porcentaje de celulosa de los refuerzos recogidos en la Tabla 2.4 está comprendido entre un 30 % en algunas maderas y un 82,7 % en las fibras de algodón. En el caso de la hemicelulosa, las fibras de kenaf son las que muestran un mayor contenido (33,9 %), mientras que las de coco tan sólo se constituyen por un 0,15-0,25 %. Las fibras de algodón no contienen lignina en su composición, mientras que las de coco son las que mayor porcentaje de este componente presentan (40-45 %). Los extractos están presentes en los refuerzos lignocelulósicos en porcentajes muy bajos. Las fibras de algodón muestran el mayor porcentaje de extractos (6,3 %), mientras que las fibras de coco y las de kenaf están libres de ellos. Las propiedades mecánicas de los refuerzos vegetales dependen de su composición y del ángulo que formen las microfibrillas de celulosa con la matriz de hemicelulosa y lignina. Por lo general, cuanto mayor sea el contenido de un refuerzo en celulosa y menor sea el ángulo que las microfibrillas formen con la matriz, mayores serán las propiedades mecánicas del refuerzo (Mohanty y col., 2005). Por tanto, cabría esperar que las propiedades mecánicas de una fibra de lino que contienen un 64,1 % de celulosa, fuesen mayores que las de las fibras de coco que muestran un 32-43 %. Además de los refuerzos vegetales obtenidos de las plantas, la lignina y la celulosa como tales se pueden incorporar por separado en espumas poliméricas para mejorar sus propiedades, como

hicieron Luo y col. (2013) incorporando lignina a una espuma de poliuretano o Wan y col. (2009) reforzando con celulosa una espuma de almidón.

**Tabla 2.4** Composición de algunos refuerzos lignocelulósicos.  
Adaptado de Jawaid y Abdul Khalil (2011).

<b>Fibra</b>	<b>Celulosa (%)</b>	<b>Hemicelulosa (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Extractos (%)</b>
Algodón	82,7	5,7	-	6,3
Yute	64,4	12	11,8	0,7
Lino	64,1	16,7	2,0	1,5-3,3
Sisal	65,8	12,0	9,9	0,8-0,11
Cáñamo	74,4	17,9	3,7	0,9-1,7
Kenaf	53,4	33,9	21,2	-
Coco	32-43	0,15-0,25	40-45	-
Banana	60-65	19	5-10	4,6
Bambú	73,83	12,49	10,15	3,16
Madera blanda	31-64	25-40	14-34	0,1-7,7
Madera dura	30-60	20-30	21-37	0,2-8,5

En la Tabla 2.1 se recogen la densidad, las propiedades mecánicas y el precio de distintos tipos de refuerzos de origen natural. Las propiedades mecánicas de estos refuerzos son por lo general menores que las de las fibras de vidrio, de carbono y de aramida (Tabla 2.3). En cuanto a su densidad, ésta es considerablemente menor a excepción de la fibra de aramida, que presenta un valor similar. La densidad de los refuerzos de origen natural se encuentra en torno a  $1,5 \text{ g/cm}^3$  y en el caso de la fibra de vidrio-E, por ejemplo, es de  $2,54 \text{ g/cm}^3$ . Así, aunque las propiedades mecánicas de las fibras de origen natural no sean superiores a las que presentan las fibras sintéticas, las propiedades mecánicas específicas (relación entre sus propiedades mecánicas y su densidad) son altas y en algunos casos superiores a las que muestran algunas fibras sintéticas.

**Tabla 2.5** Densidad, propiedades mecánicas y precios de refuerzos de origen natural. Adaptado de Ashori (2008).

<b>Refuerzo</b>	<b>Densidad<sup>a</sup> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Resistencia a la tensión (MPa)</b>	<b>Módulo de tensión (GPa)</b>	<b>Precios<sup>a</sup> (€/kg)</b>
Fibra de Algodón	1,5-1,6	287-800	5,5-12,6	-
Fibra de yute	1,3	393-773	26,5	0,5-0,7
Fibra de lino	1,5	345-1.035	27,6	0,3-1,3
Fibra de sisal	1,5	511-635	9,4-22,0	0,5-0,8
Fibra de cáñamo	1,5	690	70	0,3-1,0
Fibra de Ramie	1,5	400-938	61,4-128	-
Fibra de madera blanda	1,5	1.000	40	0,40
Lignina	0,63-0,72 <sup>b</sup>	-	-	0,26 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>(Sobczak y col., 2012)

<sup>b</sup>(Tomani, 2010)

<sup>c</sup>(Glasser, 2009)

Asimismo, el coste de los refuerzos de origen natural es mucho menor que el de los refuerzos sintéticos. El precio medio de los refuerzos de origen natural se encuentra en torno a los 0,7 €/kg y la fibra de vidrio, que es el refuerzo sintético más económico, tiene un valor de 2,1 €/kg, unas 3 veces superior.

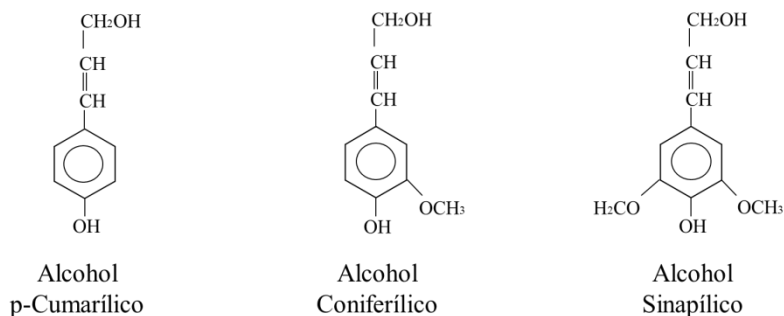
### 2.5.2.3 Selección de la lignina y la madera como refuerzos

Como se ha comentado anteriormente, los refuerzos de origen natural no sólo tienen un bajo coste, son más fácilmente biodegradables y proceden de recursos renovables, sino que además presentan una gran resistencia mecánica en relación a su baja densidad. Así pues, la incorporación de refuerzos de origen natural en materiales poliméricos supone muchas ventajas respecto a la incorporación de refuerzos sintéticos.

Dentro de los refuerzos de origen natural la lignina es el que presenta el menor coste (Tabla 2.5), ya que se trata de un subproducto del proceso de fabricación de pastas papeleras. Además, su densidad es considerablemente inferior a la de los demás refuerzos. En lo que concierne a las espumas poliméricas, Li y Ragauskas (2012) han

estudiado recientemente el empleo de lignina en la preparación de polioles empleado destinados a la formulación de espumas de poliuretano. Zhuang y col. (2011) estudiaron la sustitución de parte del almidón por lignina en espumas de almidón. Boonprasertpoh y col. (2010) y Luo y col. (2013) investigaron la incorporación de lignina en espumas de poliuretano. En cuanto a espumas poliméricas de tipo fenólico, varios autores han estudiado las propiedades de espumas fenólicas formuladas a partir de resinas ligno-fenólicas (Carvalho y col., 1996; Carvalho y Frollini, 2002; Carvalho y col., 2003; Zhuang y col., 2011). Sin embargo, la incorporación de ligninas como agentes de refuerzo o relleno en espumas fenólicas no ha sido estudiada hasta la fecha, lo que constituye una de las novedades del presente trabajo.

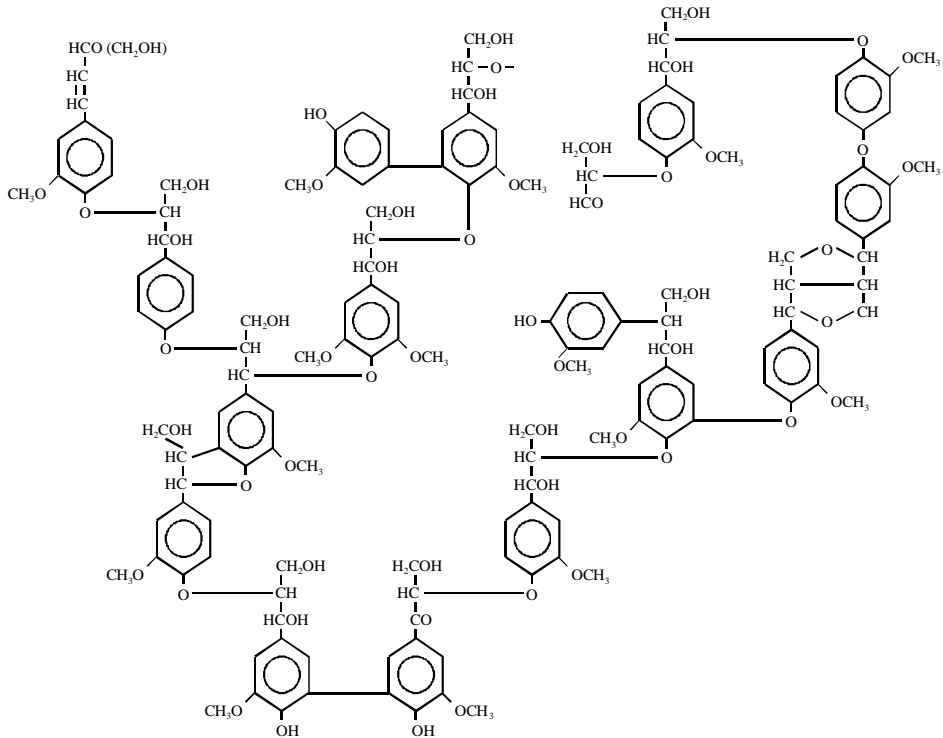
La lignina es un polímero aromático complejo que forma parte de la madera proporcionándole resistencia y protección contra los microorganismos. Su papel es el de cementante o aglutinante de los carbohidratos (celulosa y hemicelulosa) de la madera, el otro gran grupo de sus constituyentes. La estructura de la lignina se forma a partir de monómeros de los alcoholes p-cumarílico, coniferílico y sinapílico (Figura 2.14).



**Figura 2.14** Monómeros básicos de la lignina (Roberts, 2007).

La proporción de estos monómeros en la lignina depende del árbol del que procedan y de su edad. No se conoce a ciencia cierta la disposición de los monómeros en la estructura de la lignina. Una de las estructuras más populares propuestas para este

polímero es la de Adler (1977), que considera la disposición aleatoria de sus monómeros (Figura 2.15).



**Figura 2.15** Estructura de la lignina propuesta por Adler (1977).

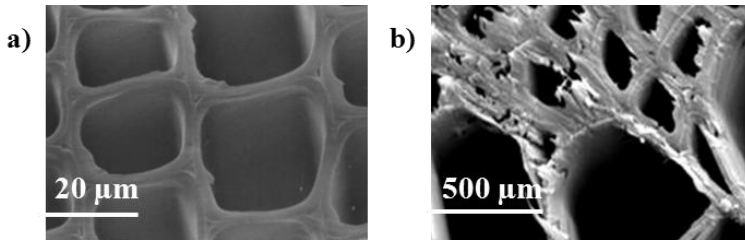
La lignina, como se indicó anteriormente, se obtiene principalmente de los procesos de fabricación de pastas celulósicas. Dependiendo del proceso empleado para la producción de estas pastas se obtendrá un tipo de lignina u otro. Los principales tipos de lignina son la lignina kraft, los lignosulfonatos y la lignina organosolv, de los cuales los lignosulfonatos son las ligninas más comercializadas (Wool, 2005). Dentro de los lignosulfonatos el cálcico es el más económico, ya que se obtiene directamente del proceso de producción de pastas al sulfito sin necesidad de llevar a cabo una etapa de intercambio iónico. Asimismo, este tipo de lignina presenta propiedades surfactantes, lo que puede llevar a la obtención de espumas poliméricas con mejores características (Saunders y Klempner, 2004; Ouyang y col., 2006). Por ello, el lignosulfonato cálcico

---

ha sido uno de los refuerzos seleccionados para su incorporación en la espuma fenólica estudiada en el presente trabajo.

En lo que se refiere a la madera, este refuerzo presenta un precio muy bajo y unas propiedades mecánicas relativamente altas, en relación a otros refuerzos de origen vegetal. Ello explica que sea uno de los más empleados en materiales poliméricos (Park, 2004). En las últimas décadas se han realizado numerosos trabajos en los que se estudia la incorporación de madera en espumas poliméricas. Por ejemplo, Matuana y col. (1993) y Mengelöglu y Matuana (2003) estudiaron las propiedades y la morfología de las espumas de PVC con partículas de madera. Rizvi y col. (2005) investigaron el proceso de extrusión de espumas de polietileno de alta densidad con este refuerzo. Bledzki y Omar (2006) estudiaron la influencia de las variables del proceso de formulación de las espumas de polipropileno reforzadas con fibras de madera sobre su estructura celular. No obstante, la incorporación de madera en espumas fenólicas no se ha investigado hasta el momento, otra novedad del presente proyecto.

Las maderas se pueden clasificar en dos grandes grupos: maderas blandas y maderas duras. Las maderas blandas provienen de gimnospermas (pinos, abetos, piceas, etc.) y las duras de angiospermas (eucaliptos, robles, álamos, etc.). La madera, como fibra lignocelulósica que es, presenta una estructura formada por celdas fibrosas compuestas por celulosa, hemicelulosas, lignina y extractos (Tabla 2.4). La longitud y el diámetro de estas celdas dependen del periodo del año en el que se formen. Así, una celda formada en verano presenta un espesor de pared y diámetro menor que una desarrollada en primavera (Park, 2004). Las maderas duras muestran una estructura más compleja que las maderas blandas, ya que se componen por un número mayor de tipos de celdas (Figura 2.16).



**Figura 2.16** Imagen SEM de dos especies de a) madera blanda: *Pinus sylvestri* (Evans y col., 2002); b) madera dura: *populus ussuriensis* (Li y col.)

Las propiedades biológicas, físicas y químicas de la madera dependen del tipo de especie, del lugar donde se haya desarrollado, de la edad del árbol, de su albura y su duramen. La madera se incorpora en los materiales poliméricos en forma de fibra o de partícula. Se pueden considerar partículas cuando la relación entre su longitud y su diámetro es inferior a 10/1, pero no existe un criterio estandarizado (Park, 2004). En la Figura 2.7 se muestran las propiedades que presentan las maderas blandas y las maderas duras.

Tabla 2.6 Propiedades de maderas blandas y duras.  
Adaptado de Mohanty y col. (2005).

<b>Propiedad</b>	<b>Maderas blandas</b>	<b>Maderas duras</b>
Longitud/Diámetro	4/1	3/1
Acidez	4,7	5
Gravedad específica	0,4	0,2-0,4
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	112-272	176-336
pH típico en disolución	3,4	3,3-3,7
Contenido en humedad (%)	8	3-7

Las maderas blandas son las más empleadas en el refuerzo de materiales poliméricos, ya que presentan una mayor relación de aspecto, una estructura más sencilla y una menor densidad que las duras. En el presente trabajo de investigación se ha seleccionado una madera blanda de pino en forma de partículas para su incorporación como refuerzo en las espumas fenólicas estudiadas.

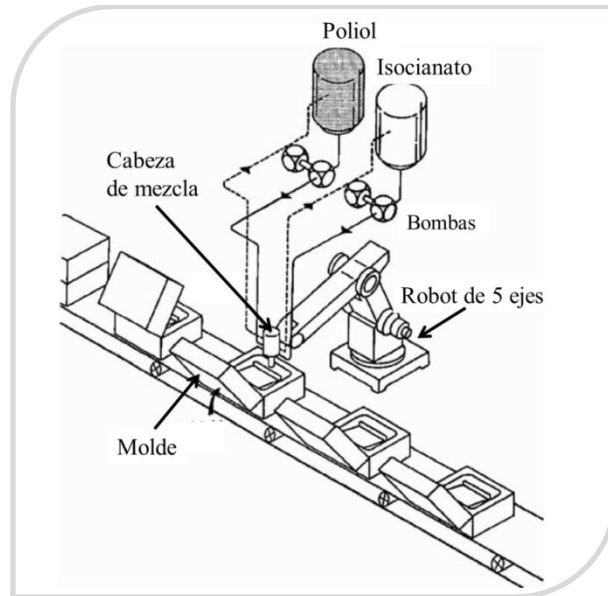
---

### 2.5.3 Técnicas de producción de las espumas poliméricas

Las espumas poliméricas se pueden producir por diversas técnicas y no existe una clasificación unánime de las mismas. Backns (2004) ordena a las técnicas de fabricación de las espumas en tres grupos, obtención en bloque u hoja, mediante espumado *in-situ* y moldeo y por pulverización. Otra clasificación es la propuesta por Landrock (1995), que recoge como técnicas de producción el moldeo, la pulverización, el espumado, la extrusión y el espumado *in-situ*, tal y como se explica a continuación.

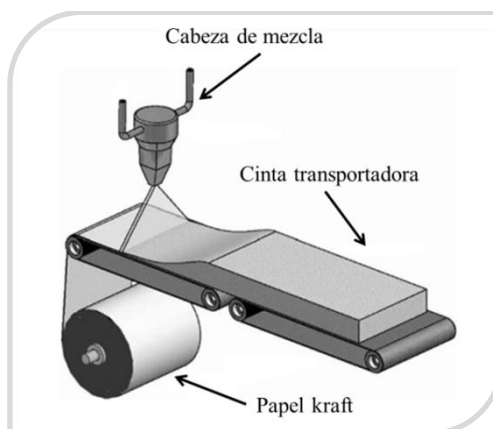
#### 2.5.3.1 Moldeo

Existen varios tipos de moldeo, por inyección-reacción, por inyección líquida y en láminas. El moldeo por inyección-reacción, habitualmente, se lleva a cabo en la fabricación de espumas de poliuretano (Figura 2.17). En este proceso, los componentes se mezclan a alta presión y se inyectan continuamente (Yacoub y MacGregor, 2003; Seo y Youn, 2005). Esta técnica consiste en introducir la mezcla líquida de los componentes de la espuma en una cavidad con la forma deseada para el producto final (molde). Tras el fraguado o curado de la espuma líquida se desmolda el producto. El moldeo por inyección líquida es muy similar al moldeo por inyección-reacción, pero en este caso los componentes se mezclan en una cámara en una etapa previa a su inyección en el molde.



**Figura 2.17** Proceso de moldeo por inyección-reacción para espumas de poliuretano (Lee y col., 2007).

El moldeo en láminas se lleva a cabo cuando se producen grandes volúmenes de material (Figura 2.18). En este caso se alimentan de manera continua los componentes de la espuma sobre una cinta transportadora. El material está limitado por los laterales de papel encerado, lo que provoca su crecimiento vertical (Mills, 2007).



**Figura 2.18** Esquema del proceso de moldeo en láminas de una espuma de poliuretano (Lee y col., 2007).

---

### 2.5.3.2 Pulverización

Esta técnica es una de las más económicas y sencillas que se emplean en la producción de espumas. Se usa para rellenar moldes y paneles y para aplicar espuma sobre superficies planas. La pulverización es de gran utilidad en la aplicación de espumas sobre grandes superficies (Landrock, 1995). La alimentación en estos sistemas puede ser mecánica o de pinzamiento. La mezcla de los componentes tiene lugar por atomización, por contacto con una corriente de aire comprimida (boquilla de dos fluidos) o por la presión ejercida por los reactivos a su paso por un orificio de diámetro pequeño (boquilla de presión).

Este proceso es muy rápido, generalmente inferior a diez segundos, y requiere de poca maquinaria. Sin embargo, el espesor máximo de la espuma que se puede obtener es de 5 cm. Esta limitación se puede solventar con la aplicación de varias capas de espuma si se requiriese un espesor mayor. La pulverización se emplea para elaborar espumas de aislamiento térmico destinadas a la construcción (Backns, 2004).

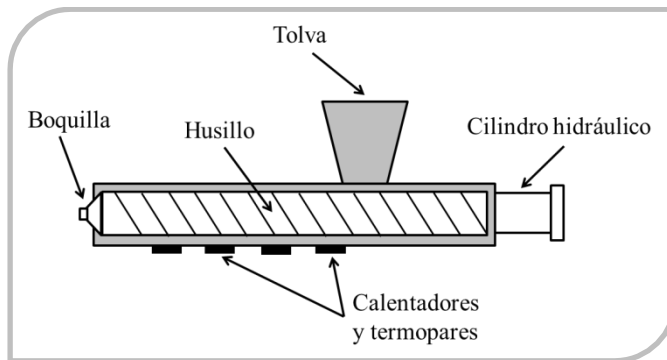
### 2.5.3.3 Espumado

La técnica del espumado consiste en una doble expansión de la espuma. Para ello, se introduce un segundo líquido volátil en el sistema. La primera etapa se denomina de pre-expansión, donde la espuma se expande parcialmente, pero sigue siendo fluida. En una segunda etapa el material se expande hasta adoptar su densidad final y se cura.

Esta técnica presenta grandes ventajas respecto a las anteriores. Pueden obtenerse materiales con densidades más bajas y uniformes y no se requiere una alta presión durante el proceso de fabricación. Además, la mezcla de formulación se expande inmediatamente. Este proceso se emplea a menudo en la fabricación de espumas de poliuretano (Ashida y Iwasaki, 1995).

#### 2.5.3.4 Extrusión

La extrusión se utiliza para la fabricación de espumas estructurales que requieren una forma determinada. En este caso se emplean las técnicas convencionales de extrusión para plásticos, extrusores de tornillo único, y se incorporan agentes espumantes. La extrusión se utiliza en la fabricación de perfiles de espumas de poliestireno y de polivinilo para su aplicación en recortes y molduras para la construcción y marcos de cuadros (Lee y col., 2007). En la Figura 2.19 se presenta un esquema de un extrusor de tornillo empleado para la producción de plásticos.



**Figura 2.19** Esquema de un extrusor convencional para la producción de plásticos.

#### 2.5.3.5 Espumado in-situ

Esta técnica se utiliza para proteger objetos de daños en su manipulación. Para su aplicación se introduce el objeto a proteger en una bolsa donde se incorporan los componentes de la espuma. Posteriormente, la espuma se cura preservando el objeto que queda en el interior. Otro método es la encapsulación, en la que el objeto a proteger se rodea de una masa homogénea de espuma. Normalmente dicho objeto se protege con un film porque es complicado eliminar la capa de espuma que queda adherida al objeto tras su aplicación (Landrock, 1995).

---

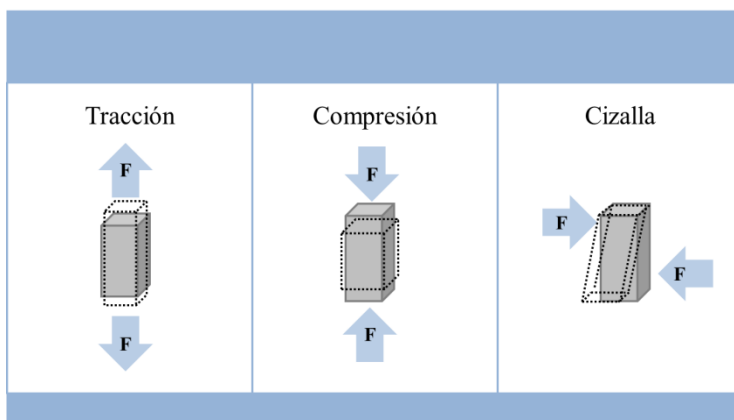
## 2.5.4 Caracterización de las espumas poliméricas

La caracterización de las espumas poliméricas es fundamental, ya que dependiendo de las propiedades que muestre el material será adecuado o no para una determinada aplicación. En el presente apartado se describen algunas de las técnicas más importantes para caracterizar las espumas poliméricas.

### 2.5.4.1 Ensayos mecánicos

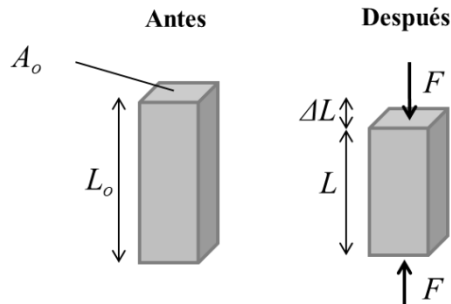
La gran mayoría de los materiales se someten a algún tipo de carga durante su aplicación. Por ello, es importante conocer previamente la resistencia mecánica del material para así no someterlo a cargas o esfuerzos excesivos. Para caracterizar mecánicamente un material se llevan a cabo los llamados ensayos mecánicos. De este modo se determinan propiedades mecánicas de los materiales ensayados, como la resistencia a la tracción, la resistencia a la compresión, el módulo de elasticidad o de Young y la elongación máxima.

Existen tres tipos de cargas a las que se puede someter a un material, que son: cargas de tracción, de compresión y de cizalla, las cuales se muestran en la Figura 2.20. Las líneas discontinuas representan el material deformado tras aplicarle la carga.



**Figura 2.20** Tipos de fuerzas aplicables sobre los materiales.

Antes de describir los ensayos para las espumas poliméricas es necesario conocer los conceptos de tensión y de deformación. Para ello, en la Figura 2.21 se presenta una probeta de longitud  $L_0$  y sección transversal  $A_0$  sometida a una fuerza de compresión uniaxial  $F$ .



**Figura 2.21** Probeta antes y después de someterse a una carga de compresión.

La tensión ( $\sigma$ ) que experimenta el material durante el ensayo viene dada por el cociente entre la fuerza ( $F$ ) aplicada y la sección transversal de la probeta antes del ensayo ( $A_0$ ):

$$\sigma \left( \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right) = \frac{F}{A_0} \quad [2.10]$$

El material, como respuesta a la tensión aplicada, experimenta una deformación ( $\varepsilon$ ), la cual se define como el cociente entre el cambio en la longitud de la probeta en la dirección que se aplica la fuerza ( $\Delta L$ ) y su longitud original ( $L_0$ ), como se muestra en la Ecuación [2.11]. La deformación es adimensional, pero en muchos casos se expresa en porcentaje, respecto a la forma original.

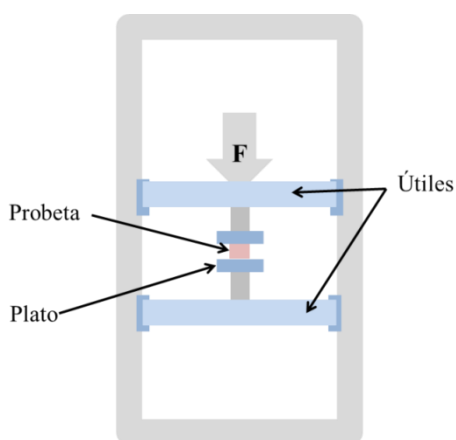
$$\varepsilon \left( \frac{\text{m}}{\text{m}} \right) = \frac{\Delta L}{L_0} \quad [2.11]$$

---

Los ensayos mecánicos se llevan a cabo en una máquina de ensayos universales provista de dos útiles, que en función del tipo de ensayo mecánico que se realice se acoplan a mordazas, platos, etc. El equipo suministra una fuerza a la probeta ensayada a partir de la cual se determina la tensión aplicada sobre la misma. La separación entre los útiles durante el ensayo permite determinar la deformación que experimenta el material. De este modo, se obtienen las curvas tensión-deformación de las espumas poliméricas a partir de las cuales se pueden determinar sus propiedades mecánicas.

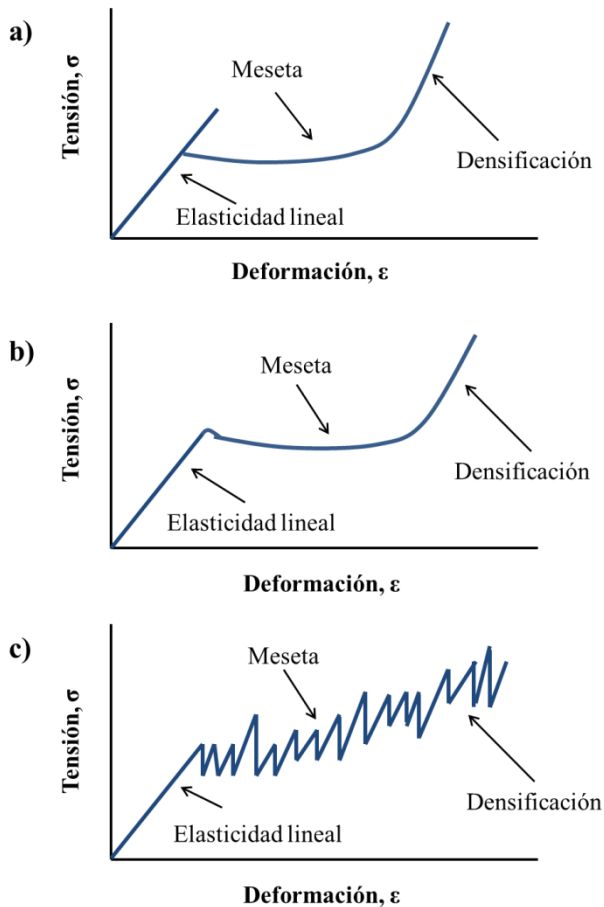
Los ensayos mecánicos más importantes empleados en la caracterización de espumas poliméricas son los de tracción, flexión, compresión y cizalla. Entre estos ensayos los de compresión son los más extendidos para la caracterización mecánica de espumas fenólicas (Shen y col., 2003; Shen y Nutt, 2003; Riahi y col., 2007; Desai y col., 2008a; Desai y col., 2008b; Zhuang y col., 2011).

En los ensayos de compresión se somete a los materiales a una carga compresiva con una frecuencia o velocidad relativamente baja y uniforme. El accesorio que se emplea para llevar a cabo los ensayos mecánicos de compresión se compone de dos discos de sección circular, denominados platos, entre los cuales se introduce la probeta a ensayar (Figura 2.22).



**Figura 2.22** Ensayo mecánico de compresión en una máquina de ensayos universales.

Los ensayos mecánicos de compresión de espumas poliméricas se pueden llevar a cabo siguiendo el procedimiento descrito en las normas ISO 844 y ASTM D1621 para plásticos celulares rígidos. Las propiedades de compresión incluyen el módulo de elasticidad ( $E$ ), deformación en el punto de elasticidad límite, la resistencia a la compresión ( $\sigma_{max}$ ) y deformación (Groover, 1997). Las curvas de compresión de las espumas poliméricas pueden ser de tres clases en función del tipo de material (Figura 2.23).



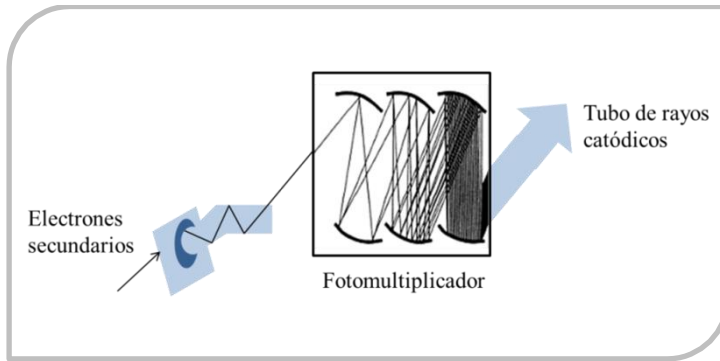
**Figura 2.23** Curvas tensión-deformación para ensayos de compresión de espumas a) elastómeras, b) elástico-plásticas y c) elástico-frágiles (Gibson y Ashby, 1997).

---

Todas estas curvas de tensión-deformación presentan una primera sección en la que la tensión aumenta con la deformación de manera lineal. A mayores deformaciones la estructura del material colapsa y se observa una meseta en la que la tensión cambia mínimamente con la deformación. Finalmente se obtiene una fase de densificación en la que el material ha perdido su estructura celular característica y se comporta como un sólido sin espumar. En este punto, la tensión vuelve a aumentar con la deformación (Strawder y col., 2010). La curva de las espumas elastómeras presenta un salto en el cambio de la fase de elasticidad lineal a la meseta (Figura 2.23a). Esto se debe a la elevada capacidad de deformación de estas espumas en la fase de elasticidad lineal que se reduce bruscamente cuando el material está muy deformado, en este punto, la curva adopta una forma similar a la que muestran las espumas plásticas (Figura 2.23b). En la curva correspondiente a las espumas elástico-frágiles (Figura 2.23c) se aprecian fluctuaciones tanto en la meseta como en la parte de la curva correspondiente a la densificación del material, lo que se debe a la fragmentación de la espuma una vez supera la fase de elasticidad lineal (Gibson y Ashby, 1997).

#### 2.5.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) permite obtener fotografías tridimensionales amplificadas de la superficie del objeto observado, debido a que el equipo tiene una alta resolución y una gran profundidad de campo. Su funcionamiento está basado en la emisión de un haz de electrones que recorre la superficie de la muestra punto por punto. Estos electrones se pueden dispersar por la muestra o provocar la presencia de electrones secundarios. Los electrones perdidos o secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico (detector) que posee el equipo colocado a ambos lados de la muestra y que está representado por el esquema de la Figura 2.24 (Sahagún, 1997).



**Figura 2.24** Esquema del detector de un microscopio.

Cada punto analizado corresponde a un píxel en el monitor y cuantos más electrones detecte el equipo en ese punto mayor brillo tendrá en el monitor. Dado que los electrones tienen una longitud de onda 8.000 veces menor que la de la luz, se produce una amplificación de la imagen emitida por el monitor de hasta 200.000 aumentos.

La microscopía electrónica de barrido se emplea para determinar la distribución del tamaño de las celdas de las espumas poliméricas. Alonso y col. (2006a) y Desai y col. (2010) estudiaron el tamaño de celda de espumas epoxi y fenólicas, respectivamente, reforzadas con fibras de vidrio o de aramida. Fu y col. (2005) determinaron el tamaño de celda de espumas de polimetilmetacrilato, mientras que Demir y col. (2008) lo hicieron en espumas de policloruro de vinilo. Asimismo, en el caso de las espumas reforzadas, esta técnica de análisis permite observar el acoplamiento de los refuerzos en la matriz polimérica. Alonso y col. (2006a) estudiaron la adhesión de fibras de vidrio y de aramida a la matriz del material en una espuma epoxi.

#### 2.5.4.3 Ensayo de friabilidad

La friabilidad es la pérdida de masa que experimenta un material producida por la abrasión e impacto de su superficie. Estos ensayos se llevan a cabo en equipos giratorios en los que se introducen además de la muestra a ensayar, sólidos que

---

impacten con el material provocando su abrasión. De este modo, la friabilidad corresponde a la pérdida de masa que experimenta el material durante el ensayo en relación a su masa inicial, como se muestra en la Ecuación [2.12].

$$\text{Pérdida de masa (\%)} = \frac{m_0 - m_i}{m_0} \cdot 100 \quad [2.12]$$

donde  $m_0$  y  $m_i$  corresponden a la masa de la muestra antes y después del ensayo, respectivamente.

Estos ensayos se pueden realizar según la norma ASTM C421 para espumas poliméricas empleadas en bloques de aislamiento térmico o de acuerdo con la norma ISO 11854 en el caso de espumas destinadas a revestimientos de suelos. Los ensayos de friabilidad en general se llevan a cabo en la caracterización de espumas poliméricas rígidas. En concreto, es muy habitual en la caracterización de espumas fenólicas ya que estos materiales son muy friables (Shen y col., 2003; Shen y Nutt, 2003; Desai y col., 2008a; Desai y col., 2008b). Una elevada friabilidad da lugar a la generación de polvo, y en las aplicaciones donde se requiere su unión a otros materiales, como por ejemplo, en el caso de los paneles sándwich, provoca una mala adhesión.

#### 2.5.4.4 Análisis térmico

Las técnicas de análisis térmico aportan información sobre los fenómenos y procesos térmicos que tienen lugar en los materiales en general. Así, permiten evaluar las propiedades físicas y químicas de los polímeros cuando se someten a un determinado programa de temperatura. En la Tabla 2.7 se presentan las técnicas empleadas en la caracterización de materiales poliméricos, las variables que miden y las aplicaciones en las que se utilizan.

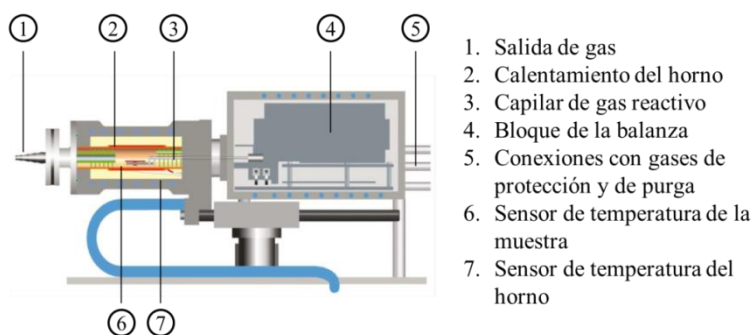
**Tabla 2.7** Técnicas de análisis térmico, variables medidas y aplicaciones.  
Adaptado de Balart y col. (2004)

<b>Técnica</b>	<b>Variable medida</b>	<b>Aplicaciones</b>
Calorimetría de barrido diferencial (DSC)	Calores y temperaturas de transiciones y reacciones	Cinéticas de reacción, temperatura de transición vítrea, curado de polímero, etc.
Análisis termogravimétrico (TGA)	Cambios de masa	Estabilidad térmica, cinética de degradación, etc.
Análisis termomecánico (TMA)	Cambios de viscosidad y dimensiones	Temperaturas de reblandecimiento, coeficientes de expansión, etc.
Análisis mecánico dinámico (DMA)	Módulos y comportamiento viscoelástico	Resistencia al impacto, estabilidad mecánica.
Análisis de gases desprendidos (EGA)	Cantidad de gases producidos en reacciones inducidas por la temperatura	Análisis de componentes orgánicos volátiles.

Dentro del análisis térmico, el análisis termogravimétrico (TGA) es una de las técnicas más empleadas en la caracterización de las espumas poliméricas. Esta técnica consiste en registrar de manera continua mediante una balanza de alta precisión la masa de una muestra que se encuentra sometida a un programa de temperatura, isoterma o dinámico (Balart y col., 2004). La medición se lleva a cabo en atmósferas controladas, habitualmente nitrógeno (condiciones inertes) o bien en aire u oxígeno (condiciones oxidativas).

Los equipos de análisis termogravimétrico constan de un horno que puede ser horizontal (Figura 2.25) o vertical. En general, las termobalanzas son suficientemente

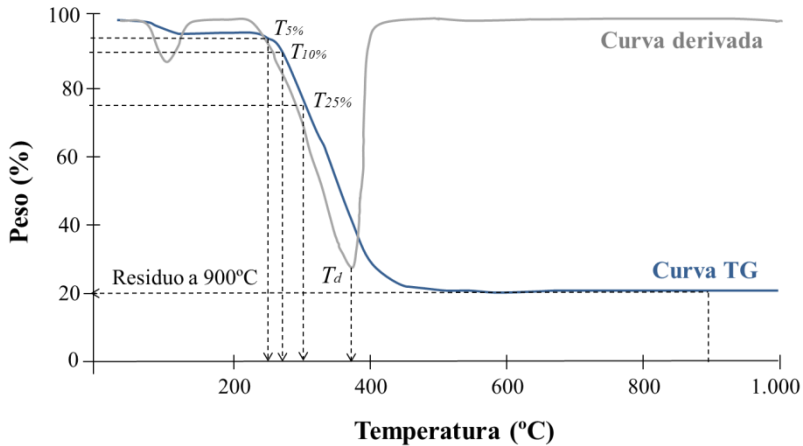
sensibles para poder emplear pequeñas cantidades de material y obtener resultados reproducibles y atribuibles a diferentes procesos relacionados con la interacción del material con la temperatura. La muestra se coloca en el plato de la balanza situada en el horno y el detector de temperatura se sitúa lo más cerca posible de la muestra, pero sin estar en contacto con ella. El cambio de peso en la muestra se registra automáticamente en el aparato (Llorente y Horta, 1991).



**Figura 2.25** Esquema de una termobalanza de horno horizontal.

El análisis termogravimétrico permite obtener información acerca del proceso de degradación térmica del material. Esta técnica se puede emplear para estudiar la estabilidad térmica de un material, reacciones, cinéticas de degradación, comportamientos en presencia de estabilizantes térmicos, contenido en volátiles, aditivos, humedad, etc. En el caso de las espumas poliméricas, quizá las aplicaciones más importantes de esta técnica sean el estudio de su estabilidad térmica y de su proceso de degradación. Diversos autores han realizado este tipo de estudios en espumas poliméricas. Carvalho y Frollini (2002) y Hu y col. (2012) estudiaron la degradación y la estabilidad térmica de espumas fenólicas y ligno-fenólicas. Hatakeyema y col. (2005) y Jiao y col. (2012) investigaron el proceso de degradación y su cinética en espumas de poliuretano.

En la Figura 2.26 se representa una curva termogravimétrica (TG) genérica obtenida en atmósfera inerte para un material polimérico y su derivada. En la curva se distingue una primera etapa en torno a los 100 °C que corresponde al desprendimiento humedad y volátiles y una segunda etapa (~250-400 °C) que coincide con la degradación de las cadenas del polímero.



**Figura 2.26** Curva termogravimétrica (TG) genérica de un material polimérico y su derivada.

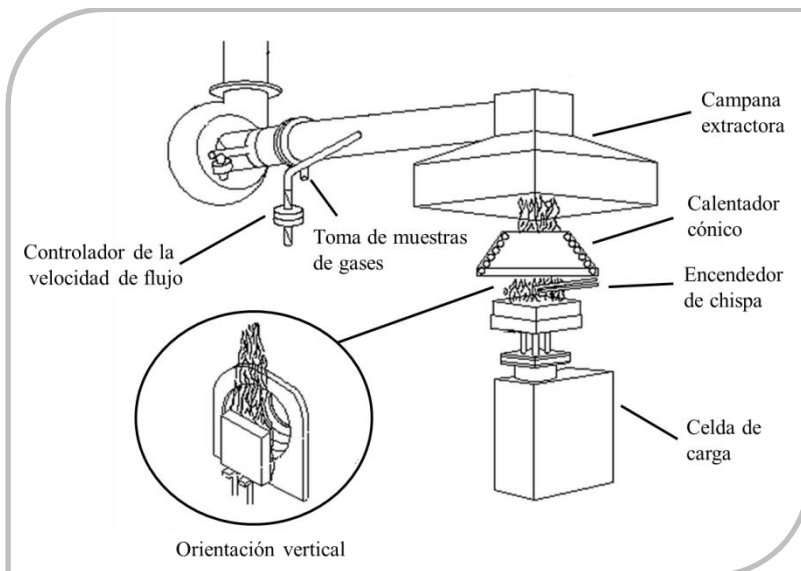
Asimismo, en la Figura 2.26 se presentan algunos de los parámetros que se pueden determinar para el estudio de la estabilidad térmica de las espumas poliméricas, los cuales se definen a continuación.

- ✓  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$  y  $T_{25\%}$ , son las temperaturas a la que la muestra ha perdido un 5, un 10 y un 25 % de peso, respectivamente, en la etapa de degradación térmica respecto a su peso inicial sin agua.
- ✓ Residuo a 900 °C: es el porcentaje de masa que queda cuando la muestra se encuentra a una temperatura de 900 °C.
- ✓  $T_d$ : es la temperatura máxima de degradación y corresponde a la temperatura a la que se encuentra el mínimo en la derivada de la curva termogravimétrica en la etapa de degradación térmica.

#### 2.5.4.5 Ensayos de resistencia al fuego

La calorimetría de cono es la técnica más evolucionada para evaluar la resistencia de los materiales al fuego. Las partes fundamentales de las que consta este equipo son: una resistencia con forma cónica que calienta mediante radiación, un ambiente de ignición y un sistema colector de gases. La superficie de la muestra ensayada se expone a una radiación constante en el calentador cónico de manera que comienzan a desprenderse volátiles, los cuales se encienden con la chispa eléctrica. Los gases de combustión producidos se recogen mediante la campana extractora y se analizan (Figura 2.27).

La calorimetría de cono se emplea para determinar el tiempo de ignición, la velocidad de desprendimiento de calor, el calor total desprendido, el área de extinción específica, la cantidad de CO<sub>2</sub> y de otros productos de combustión generados y la formación de humos de las espumas poliméricas (Spontón, 2008). Además, permite obtener curvas de velocidad de desprendimiento de calor (HRR) que son características de cada material.



**Figura 2.27** Esquema de un calorímetro de cono (Babrauskas, 1984).

La realización de estos ensayos en espumas poliméricas se lleva a cabo de acuerdo al procedimiento descrito en la norma ASTM E1354 o la norma ISO 5660. Este tipo de ensayos ha sido realizado en espumas poliméricas por numerosos autores para estudiar la resistencia al fuego de estos materiales. Así, Kotresh y col. (2005), Krämer y col. (2010) y Lorenzetti y col. (2012) estudiaron la resistencia al fuego de espumas de poliuretano. Alonso y col. (2006c) lo hicieron en espumas epoxi reforzadas con fibra de vidrio y aramida.

#### 2.5.4.6 Ensayos de absorción de humedad

Cuando los materiales absorben humedad o agua sus propiedades térmicas y mecánicas disminuyen; por lo tanto, es muy importante estudiar este proceso (Springer, 1988). La difusión de humedad en un material se suele regir por la ley de Fick, si el material se encuentra a bajas temperaturas. Esta ley considera que la fuerza impulsora de la difusión es el gradiente de concentración de humedad (Bonniau y Bunsell, 1981). A elevadas temperaturas y procesos en los que los materiales se sumergen en líquidos es probable que la difusión no siga dicha ley. El cambio en la concentración de humedad con el tiempo en coordenadas cartesianas viene dado por la siguiente expresión (Droin-Josserand y col., 1989):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[ D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right] \quad [2.13]$$

donde  $C$  es la concentración de humedad a tiempo  $t$  a una distancia de la superficie del material  $x$ ,  $y$  o  $z$ ;  $\frac{\partial C}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial C}{\partial y}$  y  $\frac{\partial C}{\partial z}$  son los gradientes de concentración y  $D_x$ ,  $D_y$  y  $D_z$  son los coeficientes de difusión a través de las tres dimensiones.

Para simplificar el análisis del proceso de difusión, muchos autores estudian materiales con una de sus dimensiones mucho menor que las otras dos (Bao y Yee, 2002; Kumosa y col., 2004; Kim y col., 2005; Alonso y col., 2006c; Desai y col., 2010;

---

Sugita y col., 2010). Así, se puede considerar que la difusión es mucho mayor en una dimensión que en las otras dos y la Ecuación [2.13] puede simplificarse, quedando como sigue:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right] \quad [2.14]$$

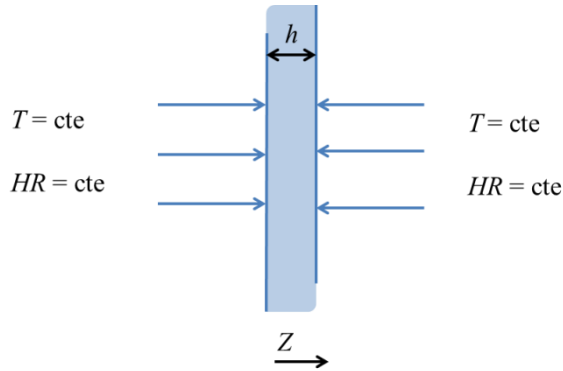
El coeficiente de difusión ( $D$ ) está relacionado con la velocidad con la que el material absorbe humedad. Este parámetro depende fuertemente de la temperatura ( $T$ ) y relativamente poco de la humedad ( $HR$ ) a la que se expongan los materiales. En el caso de que la difusión en el material siga la ley de Fick, el coeficiente de difusión sólo depende de la temperatura, según la expresión [2.15].

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{K}{T}\right) \quad [2.15]$$

donde  $D_0$  y  $K$  son constantes y  $T$  es la temperatura.

Sin embargo, el porcentaje de humedad que absorbe el material es relativamente independiente de la temperatura y depende en gran medida de la humedad a la que se exponga.

En la Figura 2.28 se muestra un esquema de las variables que influyen en el proceso de absorción de humedad de un material suponiendo que éste presente una única capa de espesor  $h$  (modelo de capa única) y se encuentre en condiciones climáticas constantes, considerando que la difusión tiene lugar en una sola dimensión (Springer, 1988).



**Figura 2.28** Variables del proceso de absorción de un material considerando el modelo de capa única (Springer, 1988).

El modelo de difusión de capa única expresa el peso ganado debido a la absorción de humedad ( $M$ ) a través de la relación entre el coeficiente de difusión y el peso ganado en el punto de saturación de humedad del material ( $M_m$ ):

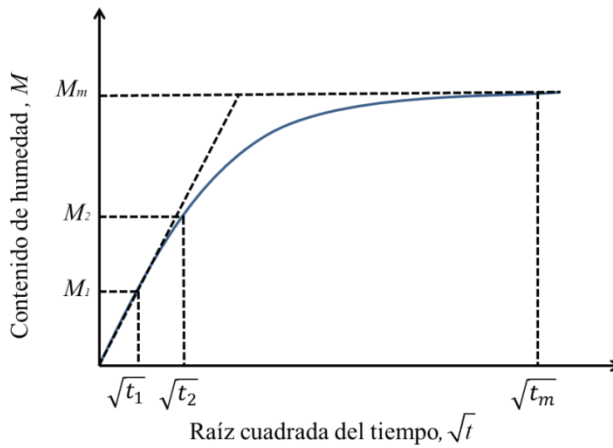
$$M(\%) = M_m \left[ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{D \cdot t}{h^2} \pi^2 (2n+1)^2\right) \right] \quad [2.16]$$

Otra expresión empleada para describir el proceso de absorción de materiales compuestos es la propuesta por Springer (1988) y que viene dada por la Ecuación [2.17].

$$M(\%) = M_m \left( 1 - \exp\left[-7,3 \left(\frac{D_z \cdot t}{h^2} \pi^2\right)^{0,75}\right] \right) \quad [2.17]$$

El modelo multicapa es otro modelo de difusión para materiales compuestos. Éste considera que la temperatura y la concentración del material varían en la dirección en la que se produce la difusión. Así, cada capa del material (de espesor  $h_1, h_2, \dots, h_n$ ) tiene una temperatura y una concentración de humedad (Springer, 1988).

Los ensayos de absorción se llevan a cabo en cámaras climáticas en las que se programa una humedad y una temperatura. Se introducen las muestras y se mide el contenido de humedad en el material con el tiempo. De este modo, se pueden obtener sus cinéticas de absorción de humedad. En la Figura 2.29 se muestra una curva de absorción genérica para un material compuesto, en ella se representa el contenido de humedad del material frente a la raíz cuadrada del tiempo.



**Figura 2.29** Curva genérica de absorción para un material compuesto.

La humedad en el equilibrio o la humedad del material en el punto de saturación ( $M_m$ ), corresponde al contenido de humedad del material cuando su peso no cambia con el tiempo de exposición a las condiciones climáticas. Si se ensayan materiales con una dimensión mucho menor que las otras dos el coeficiente de difusión del material, en este caso  $D_z$ , viene dada por la expresión [2.18].

$$D_z \left( mm^2 / s \right) = \pi \left( \frac{h}{4M_m} \right)^2 \left( \frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad [2.18]$$

donde,  $\left( \frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)$ , es la pendiente en  $\left( \sqrt{s^{0.5}} \right)^{-1}$  y  $h$  es el espesor de la probeta en mm.

Los ensayos de absorción de humedad en espumas poliméricas pueden realizarse de acuerdo con las norma ASTM D522. Diversos autores han llevado a cabo el estudio del proceso de absorción de humedad en espumas poliméricas. Gupta y Woldesenbet (2003) estudiaron el proceso de absorción en espumas sintéticas epoxi. Alonso y col. (2006c) y Desai y col. (2010) investigaron la cinética de absorción de espumas epoxi y fenólicas, respectivamente, reforzadas con fibras de vidrio y de aramida.

#### 2.5.4.7 Ensayos de envejecimiento

Los ensayos de envejecimiento implican el conocimiento del comportamiento de un material a lo largo del tiempo en un ambiente determinado. Cuando los materiales se someten a este tipo de ensayos se produce un cambio en sus propiedades físicas y químicas. El envejecimiento puede ser natural o acelerado. En el caso del envejecimiento natural, el material se somete a las condiciones de trabajo reales a lo largo del tiempo, como son la radiación solar, humedad, ataques por microorganismos, etc. En el caso de los ensayos de envejecimiento acelerado, se trata de someter al material a unas condiciones artificiales para posteriormente extrapolar el comportamiento al que tendría el material en las condiciones de trabajo. Los parámetros más frecuentes dentro del envejecimiento de este tipo son la humedad, el calor y la radiación, de forma individual o combinada (Miravete y col., 2000).

Estos ensayos pueden llevarse a cabo en cámaras climáticas o en cámaras de envejecimiento acelerado en las que puede controlarse la humedad, la temperatura y la radiación de luz mediante lámparas al efecto. Para determinar el cambio que se produce

---

en el comportamiento de los materiales se determinan las propiedades de los mismos antes, durante y después de dicho ensayo. El cambio producido en una propiedad dada se determina mediante la siguiente expresión:

$$\text{Cambio propiedad (\%)} = \frac{p_0 - p_i}{p_0} \cdot 100 \quad [2.19]$$

donde  $p_0$  y  $p_i$  corresponden al valor de la propiedad antes y después del ensayo de envejecimiento, respectivamente.

También se pueden realizar análisis cualitativos de las espumas poliméricas antes y después del ensayo de envejecimiento (análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido, análisis visual, etc).

La realización de los ensayos de envejecimiento higrotérmico en las espumas poliméricas puede llevarse a cabo de acuerdo con la norma ISO 188 para polímeros o con la norma ASTM D2126, más específica para este tipo de materiales. En bibliografía se recogen diversos trabajos en los que se estudia el cambio en las propiedades mecánicas de los materiales con el envejecimiento higrotérmico. Sonnenschein y col. (2008) y Lattuati-Derieux y col. (2011) estudiaron el cambio en las propiedades de espumas de poliuretano, mientras que Desai y col. (2010) y Tagliavia y col. (2012) lo hicieron en espumas fenólicas y sintéticas basadas en viniléster, respectivamente.

## 2.5.5 Formulación y aplicación de las espumas fenólicas

Las espumas fenólicas son sólidos celulares de matriz fenólica. A continuación se clasifican estos materiales y se describe la química de su formulación, sus propiedades y las aplicaciones en las que se emplean.

### 2.5.5.1 Química de la formulación

La formulación de las espumas fenólicas tipo resol se realiza mediante la mezcla de una resina tipo resol, un agente espumante, un surfactante, un catalizador ácido y en algunos casos aditivos. Las resinas empleadas para la formulación de estos materiales suelen contener una relación molar fenol/formaldehído de 1/2. Consisten en una mezcla de mono-, di- y trimetilolfenol, productos de condensación de varios tipos y pesos moleculares, formaldehído y fenol. Estas resinas se pueden curar mediante la aplicación de calor ( $T = 130-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) o incorporando un catalizador ácido (Ashida y Iwasaki, 1995). La reacción más rápida y exotérmica de las que pueden producirse en el curado de la resina es la que se da entre el monometilolfenol y el fenol (Kelly, 2004). En caso de que el agente espumante sea físico, el calor producido en las reacciones exotérmicas de condensación provocará su evaporación. De este modo, a medida que la resina va reticulándose y aumentando su viscosidad, las burbujas que se forman por evaporación del líquido espumante van quedando retenidas en la resina, produciéndose la estructura celular característica del material.

En la formulación de las espumas fenólicas intervienen diversas variables como el tiempo de mezclado, la velocidad de agitación, el tipo y la proporción de los componentes y el tiempo y la temperatura de curado de los materiales. Para la formulación de espumas fenólicas muy ligeras ( $< 50\text{ kg/m}^3$ ) se aconsejan tiempos cortos de mezcla, mientras que para espumas de mayor densidad se requieren tiempos más largos. Benning (1969) sugiere un tiempo de mezcla de los componentes de 15-20 s para una espuma de  $16\text{ kg/m}^3$ , mientras que para una espuma de  $64\text{ kg/m}^3$  de 4-5 min. En cuanto a la velocidad de agitación, se suelen emplear valores altos debido a la elevada viscosidad de las resinas con las que se preparan estas espumas (4.000-5.000

---

cP). Riahi y col. (2007) formulan las espumas con una velocidad de agitación de 1500 rpm y Ashida y Iwasaki (1995) proponen velocidades de agitación de 2.500 a 3.000 rpm.

En la Tabla 2.8 se recogen algunos ejemplos de distintas formulaciones de espumas fenólicas tipo resol. Los surfactantes Tween® son, quizá, los más usados en la formulación de espumas fenólicas (Shen y col., 2003; Zhuang y col., 2010).

En relación a los agentes espumantes, el 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (R-113) ha sido muy empleado en la formulación de estas espumas (Rickle y Denslow, 1988; Ashida y Iwasaki, 1995; Carvalho y col., 2003). Sin embargo, se tiende a usar como agente espumante el pentano (Shen y col., 2003; Riahi y col., 2007; Zhuang y col., 2010), ya que el R-133 fue clasificado como sustancia destructora de la capa de ozono y su uso ha sido prohibido.

El ácido fenolsulfónico es sin duda el catalizador más utilizado en la preparación de estos materiales (Ashida y Iwasaki, 1995; Carvalho y col., 2003; Shen y col., 2003). En las formulaciones propuestas por Ashida y Iwasaki (1995) se emplean aditivos; un retardante al fuego para mejorar la temperatura de ignición y un agente de apertura de celdas para favorecer la formación de celdas abiertas en el material.

**Tabla 2.8** Componentes para la formulación de espumas fenólicas tipo resol.

<b>Fuente</b>	<b>Componente</b>	<b>Tipo</b>	<b>Proporción<sup>a</sup></b>
Rickle y Denslow (1988)	Resina	Resol	100
	Surfactante	Alquilsiloxano DC-193	2,3
	Agente espumante	R-113 <sup>b</sup>	14,2
	Catalizador ácido	Ácido bencenosulfónico monohidratado	10
	Aditivo	Polietilenglicol	20
Ashida y Iwasaki (1995)	Resina	Resol	100
	Surfactante	-	2
	Agente ácido neutralizante	Polvo de zinc/dioctil ftalato 50/50	2
	Retardante de llama	Fosfato de poliamonio	3
	Agente espumante	R-113 <sup>b</sup>	11
		R-11 <sup>c</sup>	3
	Catalizador ácido	Ácido fenolsulfónico	15
	Resina	Resol	100
	Surfactante	Silicona L-5420	1
	Agente de apertura de celdas	Surfactante aniónico Neogen AS-20	5
Colorante	-	2	
Agente espumante espumante	R-113 <sup>b</sup>	10	
Catalizador ácido	Ácido fenolsulfónico	13	
Carvalho y col. (2003)	Resina	Resol	100
	Surfactante	DABCO DC 5604	2
	Agente espumante	R-113 <sup>b</sup>	10
	Catalizador ácido	Ácido fenolsulfónico	10

**Tabla 2.8** (Continuación)

Shen y col. (2003)	Resina	Resol	100
	Surfactante	Tween <sup>®</sup> 40	2
	Agente espumante	n-pentano	2-4
	Catalizador ácido	Ácido fenolsulfónico	4
Riahi y col. (2007)	Resina	Resol	100
	Surfactante	-	7
	Agente espumante	Pentano	7,5
	Catalizador ácido	-	20
	Retardante de llama	Ácido bórico	13
Zhuang y col. (2010)	Resina	Resol	100
	Surfactante	Tween <sup>®</sup> 80	4-5
	Agente espumante	n-pentano	6
	Agente de curado	-	8-9

<sup>a</sup> en partes<sup>b</sup> 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano<sup>c</sup> triclorofluorometano

En relación con la temperatura y el tiempo de curado, generalmente las temperaturas empleadas en la etapa de expansión de la espuma se encuentran por debajo de los 100 °C para evitar que el agua presente en la mezcla de formulación se evapore y pueda ocasionar daños en la estructura de la espuma. En cuanto al tiempo de curado no hay un criterio establecido. Shen y col. (2003) curan los materiales a 80 °C durante 1 h. Carvalho y col. (2003) emplean una temperatura y tiempo de curado de 70 °C y 12 h, respectivamente. Ferrigno (1967) recomienda una etapa de post-curado a 100 °C durante 24 h para eliminar la humedad de las espumas y mejorar sus propiedades mecánicas.

### 2.5.5.2 Propiedades

Las propiedades más interesantes de las espumas fenólicas son su elevada estabilidad térmica en un amplio intervalo de temperatura, buena resistencia al fuego y a las sustancias químicas y baja conductividad térmica. Sin embargo, estos materiales presentan una resistencia mecánica relativamente baja, son muy frágiles y muestran una alta friabilidad (Ferrigno, 1967; Benning, 1969; Ashida y Iwasaki, 1995; Kelly, 2004). Ello justifica la necesidad de incorporar algún tipo de refuerzo en estas espumas. A continuación se describen las propiedades de estos materiales.

#### ✓ *Propiedades mecánicas*

Las espumas fenólicas de baja densidad muestran alta fragilidad y baja resistencia en relación con otras espumas poliméricas. Las propiedades mecánicas de compresión y tracción de estos materiales son relativamente bajas respecto a las que presentan aislantes que compiten en el mercado con estas espumas, como las espumas de poliuretano (Tabla 2.9).

**Tabla 2.9** Propiedades mecánicas de espumas comerciales.

<b>Densidad (kg/m<sup>3</sup>)</b>	40	60	80	120	160
<b>Espumas fenólica</b>					
Resistencia compresión (MPa)	0,18	0,40	0,65	1,15	2,00
Resistencia tracción (MPa)	0,18	0,38	0,60	0,90	1,10
<b>Espumas de poliuretano</b>					
Resistencia compresión (MPa)	0,57	0,891	1,26	1,41	2,42
Resistencia tracción (MPa)	0,57	0,793	1,02	1,76	2,01

Fuentes: Insulation & Buoyancy Services Limited IBSL (2009) y General Plastics Manufacturing Company (GP) (2004).

Por ejemplo, una espuma comercial de poliuretano de 80 kg/m<sup>3</sup> muestra una resistencia a la compresión de 1,26 Mpa, mientras que en el caso de una espuma fenólica de la misma densidad su valor es de 0,65 MPa, prácticamente la mitad. En la última década se ha estudiado la incorporación de refuerzos tales como las fibras de

vidrio y de aramida para mejorar las propiedades mecánicas de las espumas fenólicas y así hacerlas más competitivas (Shen y col., 2003; Shen y Nutt, 2003; Ben y col., 2005; Desai y col., 2008a; Desai y col., 2008b).

✓ *Comportamiento térmico*

La conductividad térmica de las espumas fenólicas de celda cerrada es muy baja y comparable a la que presentan, por ejemplo, las espumas de poliuretano. Una espuma fenólica de  $120 \text{ kg/m}^3$  (Tabla 2.10) presenta un valor de conductividad térmica de  $0,032 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , mientras que una espuma de poliuretano de  $128 \text{ kg/m}^3$  muestra un valor de  $0,037 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  (General Plastics Manufacturing Company (GP), 2004).

Las espumas fenólicas son estables térmicamente en un intervalo muy amplio de temperatura. A bajas temperaturas, incluso hasta  $-200 \text{ }^\circ\text{C}$ , se ha observado que estos materiales mantienen completamente su rendimiento mecánico, una de las razones que justifican su uso como material en aviónica

**Tabla 2.10** Propiedades térmicas de espumas fenólicas comerciales.

<b>Densidad (<math>\text{kg/m}^3</math>)</b>	40	60	80	120	160
<b>Conductividad térmica (<math>\text{W/m}\cdot\text{K}</math>)</b>	0,021	0,024	0,030	0,032	0,038
<b>Temperaturas límite de aplicación (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	de -180 a 120				

Fuente: Insulation & Buoyancy Services Limited IBSL (2009).

A elevadas temperaturas (por encima de  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ) conservan hasta un 90 % de su resistencia mecánica. Las espumas fenólicas toleran temperaturas cercanas a los  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , pero sólo en un periodo corto de tiempo. A temperaturas superiores, el material comienza a degradarse (Benning, 1969). En la Tabla 2.10 se presentan los límites de temperatura de aplicación de distintas espumas fenólicas comerciales, que como se puede observar, acotan un intervalo de temperatura muy amplio.

✓ *Resistencia a sustancias químicas*

Las espumas fenólicas son resistentes a sustancias químicas orgánicas e inorgánicas. En contacto con estas sustancias se hinchan, pero no se ve afectada su estructura y tras su evaporación los materiales siguen manifestando sus propiedades originales. Sin embargo, las espumas fenólicas no muestran resistencia cuando se ponen en contacto con ácidos o bases en altas concentraciones. En la Tabla 2.11 se presenta un resumen de las sustancias químicas a las que son resistentes las espumas fenólicas y a las que no.

**Tabla 2.11** Resistencia química tras 14 días de inmersión.  
Adaptado de Ashida y Iwasaki (1995).

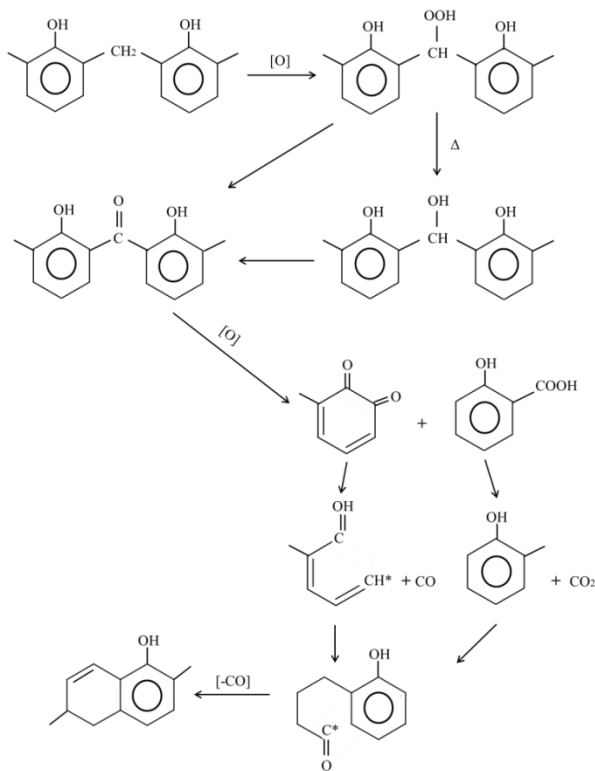
Sustancia	Concentración (%)	Resistencia
Ácido sulfónico	50	No
	20	Sí
Ácido nítrico	10	No
	5	Sí
Ácido clorhídrico	10	Sí
Ácido fórmico	10	Sí
Hidróxido sódico	20	No
	1	Sí
Amoniaco	14	Sí
Benceno	-	Sí
Acetona	-	Sí
Ésteres acéticos	-	Sí
Salmuera	-	Sí

Las espumas fenólicas son resistentes a una gran cantidad de sustancias, como al amoniaco, al ácido clorhídrico (10 %) y al ácido fórmico entre otras sustancias, pero no

muestran resistencia cuando se ponen en contacto con ácido sulfúrico o hidróxido sódico concentrados.

✓ *Resistencia al fuego*

Las espumas fenólicas muestran una elevada resistencia al fuego. Estos materiales se carbonizan fácilmente, generando una sustancia carbonizada que presenta una estabilidad muy alta. Cuando se lleva a cabo la combustión de las espumas fenólicas mediante la aplicación de calor y en presencia de oxígeno, los anillos aromáticos del polímero que constituye el material experimentan reacciones de deshidrogenación, dando lugar a compuestos poliaromáticos de alta estabilidad, como se muestra en la Figura 2.30 (Ashida y Iwasaki, 1995).

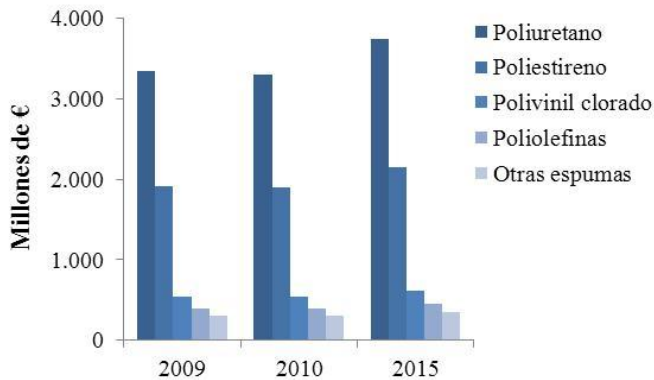


**Figura 2.30** Esquema de reacción de la combustión de una resina fenólica (Ashida y Iwasaki, 1995).

La velocidad de propagación del fuego y la densidad de humo de combustión de estos materiales son bajas en relación a otras espumas poliméricas, lo que hace a este tipo de materiales muy atractivos en aplicaciones donde la resistencia al fuego es fundamental, como por ejemplo en el aislamiento ignífugo de edificios.

### 2.5.5.3 Aplicaciones

La utilización de espumas poliméricas se ha incrementado en los últimos años debido a las ventajas que presentan estos materiales respecto a los poliméricos sin espumar, como son un menor coste, densidad, conductividad térmica, etc. Se prevé que la producción mundial de espumas poliméricas en el año 2015 sea de 18 millones de toneladas (Global Industry Analyst Inc., 2011). En la Figura 2.31 se presenta la evolución del mercado estadounidense de espumas poliméricas. Se estima que el crecimiento anual de este mercado en los Estados Unidos sea del 2,5 % anual, alcanzando un valor de mercado de 7.400 millones de euros en el año 2015 (BCC Research, 2010).



**Figura 2.31** Mercado de las espumas poliméricas en Estados Unidos.

Las espumas poliméricas más comercializadas son las de poliuretano y las de poliestireno. Las fenólicas quedarían recogidas en el grupo de “Otras espumas”, ya que su consumo es mucho menor, aunque se espera que en los próximos años su producción se incremente (Pilato, 2010). La aplicación más importante en la que se

emplean estos materiales es el aislamiento térmico. En la Tabla 2.12 se presentan las principales espumas poliméricas empleadas en esta aplicación.

**Tabla 2.12** Áreas de aplicación de espumas poliméricas para aislamiento térmico. Adaptado de Metz y col. (2005)

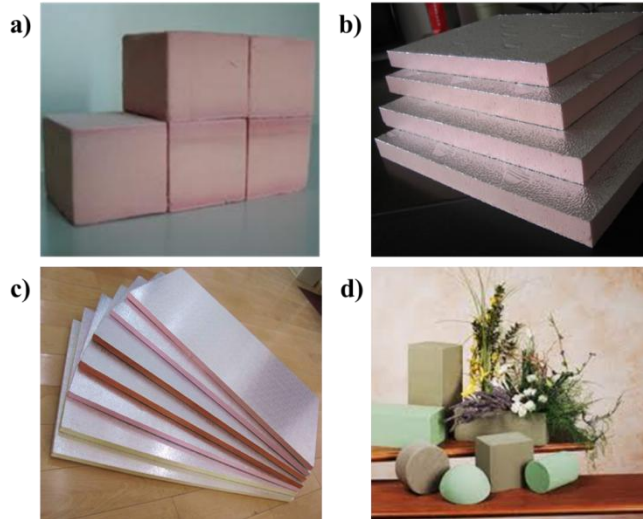
Área de aplicación	Espuma de Poliuretano	Espuma de Poliestireno	Espuma Fenólica	Espuma de Polietileno
Refrigeración y transporte				
Transporte refrigerado	○○○	○○		
Aplicaciones domésticas	○○○			
Otras aplicaciones	○○			
Edificios				
Paredes	○○○		○○○	
Techos	○○○		○○○	
Suelos	○○○			○
Tuberías	○○○		○○○	○○○
Almacenes de frío	○○○		○○○	

Nota: ○ Empleada; ○○ Bastante empleada; ○○○ Muy empleada.

Como se puede observar, las espumas fenólicas son muy utilizadas en el aislamiento térmico de edificios lo que se debe a su elevada resistencia al fuego y a su bajo coste. Las espumas fenólicas se fabrican en forma de bloque cuando van a emplearse en el recubrimiento de tuberías o en el aislamiento de almacenes frigoríficos (Figura 2.32a). En el caso de que los materiales se empleen para aislar techos y paredes de edificios, las espumas fenólicas se producen en forma de tableros de laminado continuo con revestimientos incombustibles (fibra de vidrio, cerámica o papel de aluminio), como se muestra en la Figura 2.32b (Ashida y Iwasaki, 1995).

Las espumas fenólicas también se pueden emplear como núcleos de paneles sándwich aunque con una cierta limitación, ya que estos materiales presentan una elevada friabilidad. En este caso se debe incrementar la fuerza de unión entre el material del revestimiento y la espuma o aumentar el área de adhesión. Estos paneles

suelen emplearse también en techos y paredes de edificios así como en puertas y en paneles de partición (Figura 2.32c).



**Figura 2.32** Aplicaciones para espumas fenólicas; a) bloques para aislamiento térmico, b) tablero laminado continuo, c) paneles sándwich y d) espumas florales.

De igual modo, las espumas fenólicas se utilizan en aplicaciones florales (Figura 2.32d). Se emplean como estructuras donde se insertan las flores permitiendo mantenerlas en condiciones de humedad adecuadas (Kelly, 2004). También, estas espumas se emplean como materiales para la impresión de la forma del pie en la elaboración de plantillas.

Asimismo, las espumas fenólicas pueden ser estructurales. Estas espumas presentan una densidad comprendida entre  $500\text{-}800\text{ kg/m}^3$  y están reforzadas con un alto porcentaje de fibras inorgánicas. Muestran una elevada resistencia mecánica y una baja combustibilidad por lo que se emplean en la fabricación de marcos de puertas y cuadros, en materiales para muebles, para barcos, etc. (Ashida y Iwasaki, 1995).

En función de la aplicación en la que se vaya a emplear la espuma fenólica debe presentar unas determinadas propiedades. En la Tabla 2.13 se presentan las propiedades

de las espumas fenólicas empleadas en algunas de las aplicaciones mencionadas anteriormente.

**Tabla 2.13** Propiedades de las espumas fenólicas según su aplicación.  
Adaptado de Gardziella y col. (2000).

<b>Aplicación</b>	<b>Densidad (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Celdas (%)</b>	<b><math>\sigma_{\max}</math> (MPa)</b>	<b>Friabilidad (%)</b>	<b>Absorción de humedad</b>
Aislante baja densidad	32-48	Cerradas ( > 90 %)	0,07-0,28 <sup>a</sup>	Baja (< 30)	Baja
Aislante alta densidad	60-160	Cerradas ( > 90 %)	0,40-2,0 <sup>b</sup>	Baja (< 30)	Baja
Floral	24-32	Abiertas (100 %)	0,007	Alta	Alta
Ortopedia	8-12	Abiertas y cerradas	0,002- 0,003	Muy alta	Baja

<sup>a</sup>Dyplast Products (2012)

<sup>b</sup>Insulation & Buoyancy Services Limited IBSL (2009)

El presente trabajo experimental se centra en el estudio de una espuma fenólica para su aplicación como aislante de alta densidad, por lo que ésta deberá presentar una densidad comprendida entre 60-160 kg/m<sup>3</sup>, un elevado contenido en celdas cerradas, una tensión máxima de compresión entre 0,40 y 2,0 MPa y una friabilidad y absorción de humedad bajas.







### 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



---

## **Capítulo 3**

# **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

---

En el presente capítulo se describe el planteamiento experimental seguido para la realización de los experimentos de esta Tesis Doctoral. Se introduce la metodología del diseño de experimentos y el análisis estadístico aplicado en gran parte del trabajo experimental. Posteriormente, se detallan los materiales y reactivos empleados y el procedimiento llevado a cabo para la preparación de las espumas fenólicas sin reforzar y reforzadas. Finalmente, se describen los ensayos realizados para caracterizar y evaluar los materiales formulados.

---

### 3.1 PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL

En la Figura 3.1 se representa un esquema del planteamiento experimental llevado a cabo en este trabajo de investigación. En primer lugar, se estudió la formulación de la espuma fenólica sin refuerzo. Para ello, se fijaron las variables que influyen en el proceso y se optimizaron la velocidad de agitación y la concentración de agente espumante empleadas en la formulación de la espuma mediante el estudio de la densidad aparente, las propiedades mecánicas y la morfología del material. Se determinaron las condiciones que daban a lugar a la espuma fenólica con las mejores características.

En segundo lugar, se estudió la formulación de las espumas fenólicas reforzadas con lignosulfonato cálcico o con partículas de madera de *Pinus radiata*. Se determinó la influencia del porcentaje de refuerzo y la concentración de agente espumante sobre la densidad, las propiedades mecánicas y la morfología del material y se determinaron las variables de operación que permitían obtener las mejores propiedades mecánicas en estos materiales (condiciones óptimas). Así, se evaluaron las mejoras obtenidas en las propiedades mecánicas de las espumas con la incorporación de los refuerzos.

Posteriormente, se caracterizaron las espumas para analizar la influencia del porcentaje de refuerzo sobre la friabilidad, la estabilidad térmica y la absorción de humedad de las espumas. Asimismo, se determinó el efecto del envejecimiento higrotérmico sobre la densidad, las propiedades mecánicas y la morfología de los materiales formulados en las condiciones óptimas. Finalmente, se evaluaron las espumas fenólicas reforzadas respecto a la espuma fenólica sin reforzar de referencia y se seleccionó la reforzada que presentaba las mejores características.

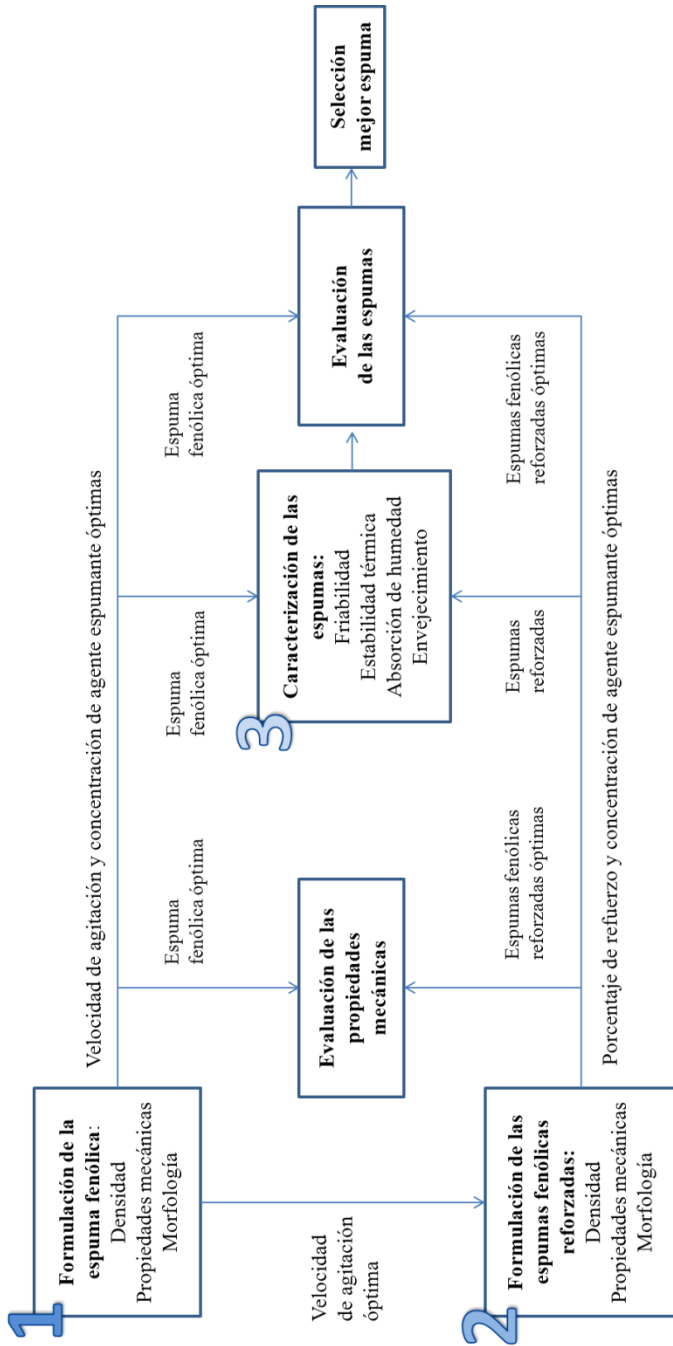


Figura 3.1 Esquema del planteamiento experimental.

---

### 3.1.1 Espuma fenólica

Para estudiar la formulación de la espuma fenólica se seleccionaron previamente algunas de las variables del proceso. La resina, el endurecedor y la proporción adecuada de este último en la mezcla de formulación de las espumas se eligieron atendiendo a la información proporcionada por la empresa *Momentive Specialty Chemicals*, fabricante del producto. La selección de los demás componentes así como su proporción en la espuma y el orden de adición del surfactante, el catalizador ácido y el agente espumante se realizó según la bibliografía (Benning, 1969; Ashida y Iwasaki, 1995; Shen y col., 2003). La selección del orden de adición del endurecedor y de los tiempos de mezcla de los componentes de la espuma se llevó a cabo mediante la realización de ensayos previos. Las temperaturas y los tiempos de curado y post-curado del material se seleccionaron conforme a datos bibliográficos (Ferrigno, 1967; Shen y col., 2003). Una vez fijadas estas variables se realizó un diseño de experimentos  $2^2$  con 3 puntos centrales y 4 puntos estrella con el objetivo de estudiar la influencia de la velocidad de agitación ( $A$ ) y la concentración de agente espumante ( $C$ ) sobre las propiedades finales del material. En la Tabla 3.1 se recogen los intervalos seleccionados para el estudio de estas variables mediante el diseño de experimentos.

**Tabla 3.1** Variables y niveles de operación para la formulación de la EF.

Variable		Nivel (-)	Nivel (+)
Velocidad de agitación (rpm)	$A$	650	850
Concentración de espumante (%)	$C$	1,5	3,5

El nivel inferior de los intervalos de operación se fijó de manera que para una mínima velocidad de agitación y una mínima concentración de agente espumante la espuma experimentase un crecimiento suficiente para su caracterización. El nivel superior se seleccionó de modo que la expansión de la espuma no fuese tal que el material colapsase. En la Tabla 3.2 se presenta la matriz del diseño de experimentos establecido para el estudio de la influencia de la velocidad de agitación ( $A$ ) y la concentración de agente espumante ( $C$ ) sobre la densidad aparente ( $\rho$ ), el módulo de compresión ( $E$ ) y la tensión máxima de compresión ( $\sigma_{max}$ ) de la espuma fenólica (EF).

Además, se estudió la morfología de las espumas fenólicas obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y se determinó la distribución de tamaño de celda que éstas presentaban. El estudio de la influencia de la velocidad de agitación y la concentración de agente espumante sobre la densidad, las propiedades mecánicas y la morfología de la espuma fenólica permitió seleccionar los valores óptimos de estas variables para formular una espuma fenólica que se pueda emplear como aislante térmico de alta densidad.

**Tabla 3.2** Diseño de experimentos para el estudio de la formulación de la EF.

<b>Experimento</b>	<b>Velocidad de agitación (rpm)</b>	<b>Concentración de espumante (%)</b>
1	750	2,50
2	650	3,50
3	850	1,50
4	750	3,91
5	891	2,50
6	850	3,50
7	650	1,50
8	750	2,50
9	750	2,50
10	750	1,09
11	609	2,50

La obtención de la matriz del diseño de experimentos así como el tratamiento estadístico de los datos se llevó a cabo usando el programa *STATGRAPHICS Centurion XV*.

---

### 3.1.2 Espumas fenólicas reforzadas

Seleccionada la espuma fenólica óptima se estudió la formulación de las reforzadas con lignosulfonato cálcico o partículas de madera de *Pinus radiata*. En este caso se aplicó un diseño de experimentos  $2^2$  con 3 puntos centrales y 4 puntos estrella para cada espuma fenólica reforzada. En ambos diseños se estudió como variable el porcentaje de refuerzo con el fin de determinar cuál es el que permite obtener el material con las mejores propiedades mecánicas. Asimismo, se consideró como variable la concentración de agente espumante para poder modificar la densidad de las espumas y así poder comparar sus propiedades mecánicas para una misma densidad y distintos porcentajes de refuerzo incorporados. De este modo, se puede seleccionar el porcentaje de refuerzo óptimo y determinar la mejora obtenida en las propiedades mecánicas con la incorporación de los refuerzos respecto al material de referencia. Por tanto, las variables estudiadas para la espuma fenólica reforzada con lignosulfonato cálcico (EFRL) y la espuma fenólica reforzada con partículas de *Pinus radiata* (EFRP) fueron el porcentaje de lignosulfonato cálcico (*L*) y de partículas de *Pinus radiata* (*P*), respectivamente, y la concentración de agente espumante (*C*). En la Tabla 3.3 se presentan los niveles de las variables de operación estudiadas en la formulación de las espumas reforzadas.

**Tabla 3.3** Variables y niveles de operación empleados en la formulación de la EFRL y la EFRP.

<b>Variables</b>		<b>Nivel (-)</b>	<b>Nivel (+)</b>
Refuerzo (%)	<i>L, P</i>	1,5	8,5
Concentración de espumante (%)	<i>C</i>	1,5	3,5

El nivel superior del intervalo de estudio del porcentaje de refuerzo se estableció en 8,5 %, valor que da lugar a un porcentaje de refuerzo en el punto estrella del diseño de experimentos de 9,95 %, límite máximo admisible, ya que por encima del 10 % la mezcla entre la resina y el refuerzo no es homogénea y se forman agregados de refuerzo. Los niveles de la concentración de agente espumante se seleccionaron según los mismos criterios que en el caso de la espuma fenólica sin reforzar. En la Tabla 3.4

se presenta la matriz del diseño de experimentos establecida para la formulación de las espumas fenólicas reforzadas con lignosulfonato cálcico o partículas de *Pinus radiata*. Las respuestas o variables dependientes estudiadas fueron la densidad aparente ( $\rho$ ) y el módulo ( $E$ ) y la tensión máxima de compresión ( $\sigma_{max}$ ) de la espuma. Asimismo, las espumas obtenidas se observaron mediante SEM para determinar la influencia de las variables estudiadas sobre el tamaño de celda de los materiales.

**Tabla 3.4** Diseño de experimentos para el estudio de la formulación de la EFRL y la EFRP.

Experimento	Porcentaje de refuerzo (%)	Concentración de espumante (%)
1	5,00	2,50
2	8,50	3,50
3	8,50	1,50
4	9,95	2,50
5	5,00	3,91
6	1,50	3,50
7	0,05	2,50
8	5,00	2,50
9	1,50	1,50
10	5,00	2,50
11	5,00	1,09

En este caso también se empleó el programa *STATGRAPHICS Centurion XV* para la obtención de la matriz de los diseños de experimentos y para llevar a cabo el tratamiento estadístico de los datos.

Una vez estudiada la formulación de las espumas reforzadas, se seleccionaron las muestras consideradas óptimas, es decir, aquellas que presentaban las mejores propiedades mecánicas para su aplicación como aislante térmico de alta densidad. Posteriormente, se estudió la influencia del porcentaje de refuerzo incorporado en los

---

materiales sobre la friabilidad, la estabilidad térmica y la absorción de humedad de las espumas reforzada, tomando como referencia la espuma fenólica patrón. Finalmente, se estudió la influencia del envejecimiento higrotérmico sobre las propiedades de las espumas reforzadas consideradas óptimas. Se determinó la densidad aparente y las propiedades mecánicas de compresión de las muestras y se estudió su morfología antes y después del ensayo de envejecimiento.

### 3.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO

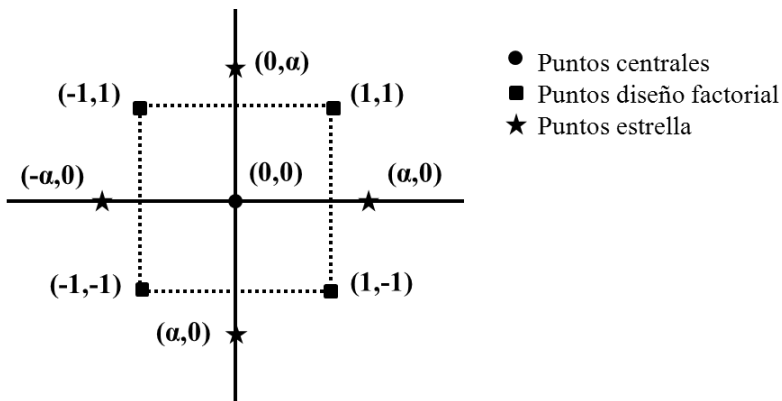
El objetivo de un diseño de experimentos es estudiar el efecto de una variable o conjunto de variables experimentales (factores) sobre una variable de interés (respuesta), para de este modo sacar conclusiones válidas y objetivas sobre el comportamiento de un determinado sistema. Para obtener deducciones significativas de los datos se requiere un enfoque estadístico del diseño de experimentos aplicado. Por lo tanto, en cualquier problema a analizar existirán dos aspectos fundamentales a tener en cuenta: el diseño de experimentos y el análisis estadístico (Montgomery, 1991; Peña, 2002).

Los diseños factoriales a dos niveles (+ y -) designados como  $2^k$ , donde k es el número de factores estudiados, requieren un número relativamente bajo de experimentos y son los más eficientes para estudiar los efectos producidos por dos o más factores, definiéndose efecto de un factor al cambio producido en la respuesta como consecuencia del cambio en el nivel del factor. Sin embargo, el diseño factorial a dos niveles presenta un inconveniente y es que supone la linealidad de los efectos de los factores o, lo que es lo mismo, la ausencia de curvatura, por lo que no es útil cuando el sistema no es lineal. En este caso, el diseño debe ser ampliado dando lugar a los denominados diseños compuestos (Box y col., 2008).

Los diseños de experimentos compuestos son los que generalmente se emplean cuando se aplica la metodología de superficie de respuesta, la cual permite modelar y analizar sistemas para así optimizar la respuesta estudiada (Montgomery, 1991). Un

diseño factorial compuesto consiste en un diseño  $2^k$  al que se le añaden puntos centrales y puntos estrella. Agregando puntos centrales al diseño factorial se puede determinar la curvatura y además estimar el error experimental o error puro. Con la incorporación de puntos estrella se consigue que la función de la respuesta considere los efectos en su forma cuadrática.

La Figura 3.2 representa un diseño de experimentos compuesto central para  $k = 2$ , es decir, un diseño compuesto en el que la porción factorial es  $2^2$ , definiéndose fracción factorial como la parte del diseño factorial compuesto una vez se ha extraído los puntos centrales y los puntos estrella. Dependiendo de la elección del valor de  $\alpha$  (Figura 3.2) el diseño será rotatable, centrado en las caras, etc. Un diseño compuesto central se convierte en rotatable si  $\alpha = (n)^{1/4}$ , donde  $n$  es la porción factorial del diseño. De este modo, para un diseño de dos factores a dos niveles la porción factorial será  $2^2 = 4$  puntos y  $\alpha$  tendrá un valor de 1,414.



**Figura 3.2** Diseño de experimentos compuesto central para  $k = 2$  (Montgomery, 1991).

Una vez seleccionado el diseño para estudiar un sistema y obtenidos los resultados experimentales se lleva a cabo el tratamiento estadístico de los datos mediante un análisis de varianza. Este método de análisis estadístico fue desarrollado para descomponer la variabilidad de un experimento en componentes independientes que puedan asignarse a causas distintas. Así, mediante la comparación entre la varianza de los datos obtenidos experimentalmente y la producida por el propio error

---

experimental (varianza residual) se podrá determinar si el resultado obtenido se debe o no al azar (Peña, 2002).

Para realizar el análisis de varianza, en primer lugar, se deben determinar los efectos de los factores estudiados y de sus interacciones. Para ello, es necesario determinar primero sus respectivos contrastes, los cuales, de forma general, vienen definidos por la siguiente expresión:

$$\text{Contraste}_{AB...K} = (a \pm 1)(b \pm 1)...(k \pm 1) \quad [3.1]$$

Así, los efectos de los factores y de sus interacciones se podrán calcular mediante la expresión:

$$AB...K = 2^{1-K} (\text{Contraste}_{AB...K}) \quad [3.2]$$

Determinados los efectos, se debe valorar si éstos son significativos y, por lo tanto, si deben o no despreciarse. Para ello, se calcula el estadístico  $F$  para cada uno de los efectos y se compara con el valor teórico que debe presentar la distribución de Fisher ( $F$ ) para los grados de libertad de los efectos y un nivel de significación dado (intervalo de confianza). Para considerar que un efecto es significativo, la  $F$  determinada para el efecto debe ser superior al valor teórico de la distribución. En el presente trabajo, se ha considerado un nivel de significación del 95 % o lo que es lo mismo, una probabilidad estadística del 5 %. Por lo tanto, se está considerando que el efecto es significativo cuando el riesgo de error es inferior al 5 %, es decir, cuando muestra una probabilidad ( $P$ ) inferior al 5 %. Por debajo de este valor, cuanto menor sea  $P$ , el efecto será más significativo y mayor será la probabilidad de que ese efecto no se deba al error experimental. El valor de  $F$  para cada uno de los efectos se determina mediante la siguiente expresión:

$$F = \frac{MS_{efecto}}{MS_{error}} \quad [3.3]$$

donde  $MS_{efecto}$  y  $MS_{error}$  corresponden a la media de cuadrados para cada efecto y para el error cuadrático medio, respectivamente, y pueden determinarse mediante las Ecuaciones [3.4] y [3.5], respectivamente.

$$MS_{efecto} = \frac{SS_{efecto}}{g.l._{efecto}} \quad [3.4]$$

$$MS_{error} = \frac{SS_{error}}{g.l._{error}} \quad [3.5]$$

donde  $SS_{efecto}$  y  $g.l._{efecto}$  y  $SS_{error}$  y  $g.l._{error}$  corresponden a la suma de cuadrados y los grados de libertad para el efecto y el error, respectivamente (Bursali y col., 2006). Para este nivel de significancia y con 1 y 2 grados de libertad, el valor de  $F$  teórico es de 18,51.

Una vez se ha determinado qué efectos son significativos se lleva a cabo el ajuste de los resultados experimentales obtenidos a un modelo matemático. Para obtener una superficie de respuesta, los resultados se deben ajustar a un modelo polinómico (Vilar, 2006). En el caso de estudiarse dos factores, el modelo polinómico vendría dado por la siguiente expresión:

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 \quad [3.6]$$

donde  $y$  es la respuesta observada,  $X_1$  y  $X_2$  son los factores y  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_{12}$ ,  $b_{11}$  y  $b_{22}$  son los coeficientes de regresión, que se determinan por regresión múltiple de los datos experimentales empleando el método de mínimos cuadrados.

---

Para establecer la bondad del ajuste al modelo obtenido se determina su coeficiente de correlación,  $R^2$  (Ecuación [3.7]). Cuanto más próximo sea el valor de este coeficiente a la unidad, mejor será el ajuste de los datos al modelo obtenido. La Ecuación [3.7] responde a la siguiente expresión:

$$R^2 = \frac{SC_{regresión}}{SC_{total}} \quad [3.7]$$

donde  $SC_{regresión}$  es a la suma de cuadrados de la regresión y  $SC_{total}$  es la suma de cuadrados total, es decir, la suma de cuadrados de la regresión más la suma de cuadrados residual.

Asimismo, es posible determinar si el ajuste del modelo es bueno mediante la representación de los valores predichos por éste frente a los valores observados experimentalmente. Así, la diagonal de dicha gráfica representa la coincidencia de los valores predichos por el modelo y los valores observados experimentalmente, es decir,  $R^2 = 1$  (error cero). Por lo tanto, cuanto más próximos estén los puntos representados a esta diagonal mejor será el ajuste del modelo.

Una vez determinados los modelos para las variables estudiadas se pueden obtener las correspondientes superficies de respuesta. Éstas representan gráficamente en tres dimensiones los valores de la respuesta predicha por el modelo frente a dos variables independientes. En caso de que se estudien tres o más factores, se deben fijar tantos factores como sean necesarios para que la respuesta venga dada en función de dos variables. La proyección en dos dimensiones de la superficie de respuesta se denomina mapa de contorno.

### 3.3 MATERIALES Y REACTIVOS

La formulación de las espumas fenólicas se llevó a cabo mediante la mezcla de una resina fenólica, un surfactante, un catalizador ácido, un agente espumante y un endurecedor. En el caso de las espumas fenólicas reforzadas además se incorporaron partículas de lignosulfonato cálcico o de madera de *Pinus radiata*.

La resina fenólica empleada en la formulación de las espumas era de tipo resol (BK-SET 3013) y fue suministrada por la empresa *Momentive Specialty Chemicals*. Las especificaciones de la misma se recogen en la Tabla 3.5. Para evitar el curado de la resina, fue necesario mantenerla a una temperatura en torno a 4 °C.

**Tabla 3.5** Especificaciones de la resina comercial (BK-SET 2013).

<b>Propiedad o característica</b>	<b>Valor</b>
Densidad a 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )	1,217–1,233
Extracto seco a 135 °C (%)	46-50
Fenol libre (%)	< 1
Índice de refracción a 25 °C	1,47-1,48
pH a 20 °C	11,7-13
Viscosidad a 25°C (mPa s)	200
Miscibilidad completa con el agua	

El surfactante empleado para la preparación de las espumas fenólicas fue el Tween® 40, suministrado por la empresa *Sigma Aldrich*. En la Tabla 3.6 se recogen las especificaciones asociadas al surfactante.

**Tabla 3.6** Especificaciones del surfactante Tween® 40.

<b>Propiedad o característica</b>	<b>Valor</b>
Peso molecular (g/mol)	1.277
Tipo	Ácido palmítico (~90 %)
CMC a 20-25°C (Concentración micelar crítica)	0,027
HBL (Balance hidrofílico- lipofílico)	15,6

Como catalizador para la formulación de las espumas se empleó el ácido 4-fenolsulfónico (PSA). Éste fue suministrado por la empresa *Sigma Aldrich* y sus especificaciones se presentan en la Tabla 3.7.

**Tabla 3.7** Especificaciones del ácido 4-fenolsulfónico (PSA).

<b>Propiedad o característica</b>	<b>Valor</b>
Concentración (% en peso)	65
Peso molecular (g/mol)	174,18
pH a 20 °C	1
Densidad a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	1,33
Aspecto	Líquido transparente/amarillento

Las especificaciones del agente espumante empleado para la fabricación de las espumas (n-pentano), suministrado por la empresa *Panreac Quimica Sau*, se recogen en la Tabla 3.8.

**Tabla 3.8** Especificaciones del n-pentano.

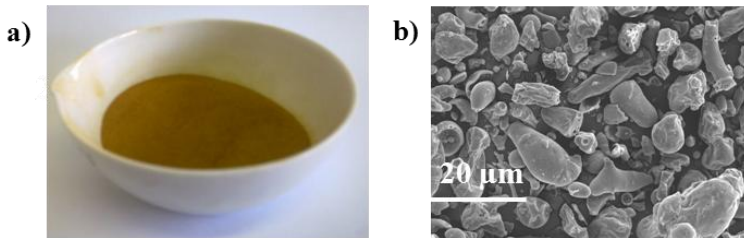
<b>Propiedad o característica</b>	<b>Valor</b>
Peso molecular	72,0
Punto de ebullición (°C)	36,2
Temperatura crítica (°C)	196,7
Presión de vapor a 25 °C (kPa)	23
Gravedad específica a 25°C	0,63

El endurecedor empleado es el ACE 1035 que, al igual que en el caso de la resina fenólica, fue suministrado por la empresa *Momentive Specialty Chemicals*. Sus especificaciones se recogen en la Tabla 3.9.

**Tabla 3.9** Especificaciones del endurecedor ACE 1035.

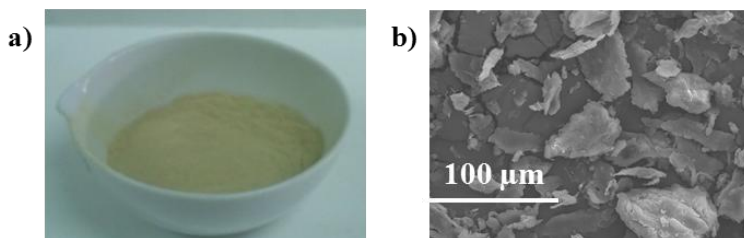
Propiedad o característica	Valor
Tipo	Éster orgánico
Densidad a 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )	1,435-1,445
Índice de refracción a 25 °C	1,15-1,169

El lignosulfonato cálcico incorporado en el material procedía de una madera de conífera y fue suministrado por *Lignotech Ibérica*. Éste se encontraba en forma de partículas que presentaban un diámetro medio de 1,6 µm. En la Figura 3.3 se muestra una fotografía y una imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido del lignosulfonato cálcico empleado en la formulación de las espumas reforzadas.



**Figura 3.3** a) Partículas de lignosulfonato cálcico b) SEM del lignosulfonato.

Las partículas de madera de *Pinus radiata* fueron obtenidas de astillas de madera proporcionadas por el *Cetro de Investigación Forestal (CIFOR)* perteneciente al *Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA)*. En la Figura 3.4 se presenta una fotografía y una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de las partículas de *Pinus radiata*.



**Figura 3.4** a) Partículas de *Pinus radiata* b) SEM de las partículas.

### 3.4 PREPARACIÓN DE LAS ESPUMAS

La preparación de las espumas fenólicas se llevó a cabo mediante la mezcla de los materiales y reactivos descritos en el apartado 3.3. En la Tabla 3.10 se recogen las proporciones y las cantidades empleadas en la formulación de los materiales.

**Tabla 3.10** Componentes empleados en la formulación de las espumas fenólicas.

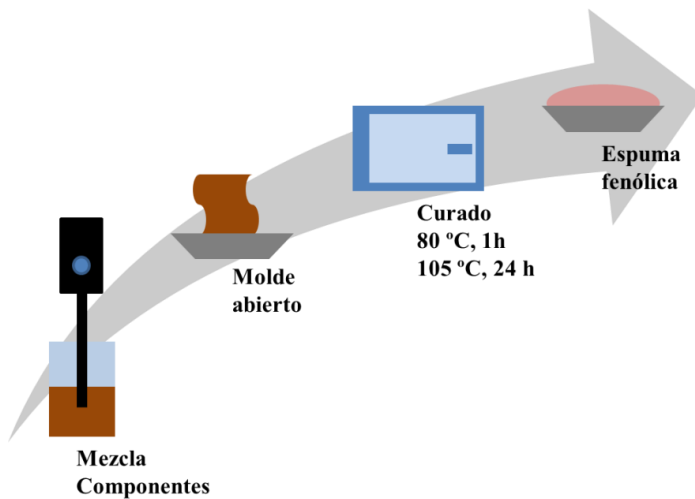
Componente	Proporción (%)*	Masa (g)
Resina	100	150
Tween® 40	2	3
4-ácido fenolsulfónico	4	6
n-pentano	1,1-3,9	1,51-5,85
ACE 1035	20	30
Lignosulfonato cálcico	0,05-9,95	0,075-15
Partículas de madera	0,05-9,95	0,075-15

\*Referidas a la masa de resina

En la Figura 3.5 se presenta un esquema del procedimiento seguido para la formulación de las espumas fenólicas. Las espumas fenólicas se prepararon mezclando los componentes en un vaso de precipitados de 600 mL con agitación mecánica. A la resina resol se adicionó el surfactante, a los 2 min el catalizador, a los 5 min el agente espumante y transcurridos 5 min el endurecedor y se agitó la mezcla durante dos minutos más a temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla se vertió en un molde de aluminio de dimensiones 160 x 110 x 50 mm y se introdujo en una estufa donde el

material se curó a 80 °C durante 1 h. Finalmente, las espumas se post-curaron a 105 °C durante 24 h para eliminar la humedad presente en las mismas.

En el caso de las espumas poliméricas reforzadas con lignosulfonato cálcico y partículas de *Pinus radiata* el procedimiento seguido fue el mismo, pero se llevó a cabo una etapa previa de mezcla de la resina con el refuerzo. En el caso de las espumas fenólicas reforzadas con lignosulfonato cálcico, la resina y el refuerzo se mezclaron con una velocidad de agitación de 1300 rpm durante 20 min, ya que a menores velocidades de agitación y tiempos de mezcla se formaban aglomeraciones de partículas de lignosulfonato en el material. En el caso de las espumas reforzadas con partículas de *Pinus radiata*, la mezcla del refuerzo con la resina se desarrolló a 800 rpm y 5 min, ya que no eran necesarias condiciones más severas para obtener una mezcla homogénea.



**Figura 3.5** Procedimiento para la preparación de las espumas fenólicas.

La madera empleada como refuerzo en el material se suministró en forma de astillas por lo que fue necesario llevar a cabo una etapa previa de molienda y tamizado antes de incorporarla en la formulación. La molienda se llevó a cabo en un molino de bolas de la marca *Retch* modelo *MM301* (Figura 3.6). Se introdujeron 2 g de astillas de

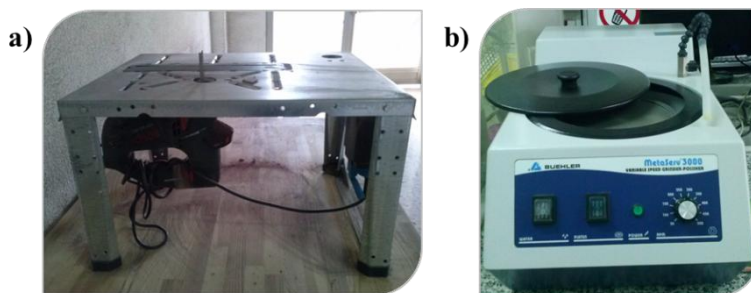
---

madera en cada cilindro del equipo y se molieron a 30 Hz durante 2,5 min. Las astillas una vez molidas se pasaron por un tamiz de luz de malla de 0,15 mm.



**Figura 3.6** Molino de bolas *Retch MM301*.

Las espumas obtenidas se cortaron con una sierra de calar de la marca *Bosh PST 900 PEL* y posteriormente se pulieron con una pulidora *Buheler Metaserv® 3000* para obtener probetas adecuadas para su caracterización (Figura 3.7).



**Figura 3.7** a) sierra de calar *Bosh*, b) pulidora *Buheler*.

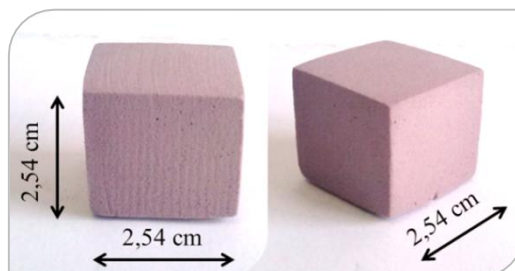
### 3.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS FENÓLICAS

En este apartado se recoge el procedimiento llevado a cabo para la determinación de la densidad aparente, la realización de los ensayos mecánicos de compresión, el estudio de la morfología de las espumas mediante microscopía electrónica de barrido, la determinación de la friabilidad de los materiales, el conocimiento de la estabilidad térmica mediante análisis termogravimétrico y el estudio del proceso de absorción de humedad y el envejecimiento higrotérmico de las espumas.

#### 3.5.1 Determinación de la densidad aparente

La densidad aparente de las espumas se seleccionó como respuesta para el estudio y optimización de la formulación de la espuma fenólica sin reforzar y de las reforzadas. Asimismo, se determinó la densidad aparente antes y después de realizar el ensayo de envejecimiento higrotérmico para evaluar el efecto de éste sobre esta propiedad. La determinación de la densidad aparente de las espumas fenólicas se llevó a cabo de acuerdo con la norma ASTM D1622 para plásticos celulares rígidos (ASTM, 2003).

Las muestras de espuma curadas se cortaron en cubos que posteriormente se pulieron hasta obtener probetas cúbicas de 2,54 cm de lado (1 pulgada). En la Figura 3.8 se muestra una de las probetas empleadas para la determinación de la densidad aparente de los materiales.



**Figura 3.8** Probeta empleada para la determinación de la densidad aparente.

---

Las probetas se pesaron con una balanza para determinar su masa y se midieron con un calibre digital para determinar la longitud de sus dimensiones y así su volumen. La densidad aparente ( $\rho$ ) de los materiales se calculó mediante la Ecuación [3.8]

$$\rho = \frac{m}{V} \quad [3.8]$$

donde,  $V$  y  $m$  corresponden al volumen y la masa de la probeta, respectivamente. Se realizaron al menos 5 réplicas para cada muestra de espuma ensayada.

### **3.5.2 Ensayos mecánicos de compresión**

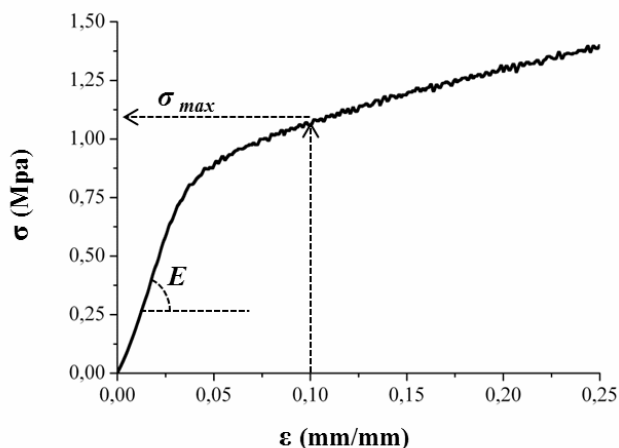
Además de la densidad aparente, las propiedades mecánicas de compresión han sido las respuestas seleccionadas para el estudio y la optimización de la formulación de la espuma fenólica sin reforzar y de las reforzadas. Asimismo, se realizaron ensayos mecánicos de compresión antes y después de llevar a cabo el envejecimiento higrotérmico para determinar el efecto de éste sobre las propiedades mecánicas de los materiales.

La realización de los ensayos mecánicos de compresión se llevó a cabo de acuerdo con la norma ASTM D1621 (ASTM, 2000a). Los ensayos se realizaron en una máquina de ensayos universal *Zwick/Roell Z030* cuyo control se efectuó mediante el programa informático *Testxpert*. En la Figura 3.9 se muestra la máquina de ensayos universales y el detalle de las los platos empleados para la realización de los ensayos mecánicos de compresión de los materiales.



**Figura 3.9** Máquina de ensayos universal y platos empleados para los ensayos de compresión.

Las dimensiones de las probetas empleadas para la realización de los ensayos mecánicos fueron las mismas que las utilizadas para la determinación de la densidad aparente (Figura 3.8). Las probetas se introdujeron entre los platos de compresión y se aplicó una carga uniforme sobre las mismas a una velocidad de 2,5 mm/min. En la Figura 3.10 se muestra una curva tensión-deformación obtenida a partir de un ensayo mecánico de una de las probetas, donde  $\sigma$  corresponde a la tensión ejercida sobre la probeta y  $\varepsilon$  es la deformación experimentada por la misma.



**Figura 3.10** Curva tensión-deformación de una espuma fenólica obtenida mediante un ensayo mecánico de compresión.

Obtenidas las curvas tensión-deformación de las espumas, la tensión máxima del material ( $\sigma_{max}$ ) se determinó como la tensión máxima que alcanza a una deformación  $\leq 10\%$  y el módulo de compresión ( $E$ ) como la pendiente de la parte lineal de la curva. Se realizaron al menos 5 réplicas para cada una de las muestras de espuma ensayadas.

### 3.5.3 Morfología

Se observaron mediante SEM las muestras obtenidas en el estudio de la formulación de las espumas para determinar la influencia de la velocidad de agitación, la concentración de agente espumante y el porcentaje de refuerzo sobre su tamaño de celda. Además, se estudiaron las muestras de espuma obtenidas en condiciones óptimas antes y después de su envejecimiento higrotérmico para evaluar la influencia de éste sobre la morfología de los materiales. Los materiales fueron observados en un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo *JOEL JM-6400* del *Centro de Microscopía Luis Bru* de la Universidad Complutense de Madrid. En la Figura 3.11 se muestra una fotografía del microscopio electrónico empleado en la observación de las espumas.



**Figura 3.11** Microscopio electrónico de barrido Joel JSM 6400.

Para la preparación de las muestras de espuma se cortaron barras de sección rectangular de 5 x 5 mm aproximadamente, de manera que la mayor dimensión de las barras fuese paralela al crecimiento de las espumas. Posteriormente, las muestras se partieron en dirección perpendicular al crecimiento de las mismas previa criogenización en nitrógeno líquido para evitar la deformación de la superficie de rotura. Finalmente, las muestras se sometieron a un baño de oro en una metalizadora a una intensidad de corriente de 25 mA durante 4 min para conferirles conductividad (Figura 3.12). La resolución de las imágenes obtenidas en el microscopio fue de 50 a 3.500 aumentos.



**Figura 3.12** Metalizado de las muestras de espumas.

---

### 3.5.4 Friabilidad

El estudio de la friabilidad se llevó a cabo de acuerdo con la norma ASTM C421 para bloques de aislamiento térmico (ASTM, 2000b). Las muestras de espuma fueron cortadas y pulidas hasta obtener probetas cúbicas de 2,54 cm de lado tal y como se obtuvieron las probetas empleadas para la determinación de la densidad aparente y la realización de ensayos mecánicos (Figura 3.8). Se introdujeron 12 cubos de cada espuma a ensayar en una caja de madera de roble de 190 x 197 x 197 mm unida a un eje giratorio colocado en el centro de la cara cuadrada de la caja. Junto con las probetas se introdujeron 24 cubos de madera de roble de 19 mm de lado. A continuación, se hizo girar el cubo sobre su eje a una velocidad de 60 rpm durante 10 min (Figura 3.13).



**Figura 3.13** Instalación experimental empleada para la determinación de la friabilidad de los materiales.

La friabilidad de las espumas viene dada por la pérdida de masa que éstas experimentan en el ensayo descrito anteriormente y se determina mediante la Ecuación [2.12], recogida en el epígrafe 2.5.4.3.

### 3.5.5 Degradación y estabilidad térmica

Se estudió la estabilidad térmica de las espumas mediante la realización de ensayos de termogravimetría (TGA). Para ello, se introdujeron  $5 \pm 0,5$  mg de muestra en crisoles de alúmina estándar de 70  $\mu$ L. En la Tabla 3.11 se presentan las condiciones de operación para la realización de dichos ensayos.

**Tabla 3.11** Condiciones de operación de los ensayos de TGA.

Velocidad de calentamiento (°C/min)	10
Intervalo de temperatura de barrido (°C)	30-900
Caudal de N <sub>2</sub> de reacción (ml/min)	20
Caudal de N <sub>2</sub> de purga (ml/min)	20

Los ensayos fueron realizados en un analizador termogravimétrico *TGA/DSC1* de *Mettler-Toledo* con el *software STAR<sup>e</sup>* de la misma marca. En la Figura 3.14 se muestra el equipo empleado en el análisis termogravimétrico de los materiales.

**Figura 3.14** Analizador termogravimétrico y detalle del crisol de alúmina.

Los parámetros estudiados para analizar la estabilidad térmica de las espumas fueron la  $T_{5\%}$ , la  $T_{10\%}$ , la  $T_{25\%}$  y el residuo a 900 °C, los cuales fueron determinados según las definiciones recogidas en el epígrafe 2.5.4.4.

---

Previamente se llevó a cabo el calibrado del equipo, mediante la calibración del tau lag, la masa y la temperatura, los cuales se describen a continuación:

- ✓ *Calibrado de tau lag*: Calibra la velocidad de calentamiento del equipo. Asegura la medida de una misma temperatura de fusión de una sustancia (indio y aluminio) independientemente de la velocidad de calentamiento empleada. Se realiza mediante la medida de la temperatura de fusión de los metales a velocidades de calentamiento de 5, 10 y 20 °C/min.
- ✓ *Calibrado de la masa*: El equipo chequea la microbalanza cada vez que se enciende. En caso de que no esté dentro del intervalo de precisión requerido puede llevarse a cabo su calibración. Ambos procedimientos los realiza el equipo por comparación con una pesa patrón de 100 mg.
- ✓ *Calibrado de la temperatura*: Se funden sustancias patrón (indio, aluminio, oro y paladio) y se comparan los valores de las temperaturas de fusión determinados para éstos con los valores teóricos. Introduciendo estos datos en el *software STAR<sup>e</sup>* el equipo es capaz de autocalibrarse mediante una función cuadrática dependiente de la temperatura.

### **3.5.6 Absorción de humedad y envejecimiento**

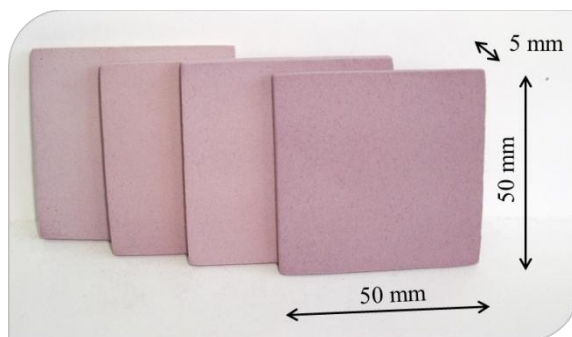
Para estudiar el proceso de absorción de humedad de las espumas y la influencia del envejecimiento sobre las propiedades de las mismas se llevaron a cabo simulaciones de temperatura y humedad en una cámara climática modelo *VCL 4006* de la marca *Vötsch* (Figura 3.15). El control y el registro de los datos de humedad y temperatura del equipo para realizar las simulaciones climáticas se llevó a cabo mediante el uso del programa informático *Simpati*.

El estudio del proceso de absorción de humedad se realizó siguiendo el procedimiento recogido en la norma ASTM D5229 para materiales compuestos de matriz polimérica (ASTM, 2004).



**Figura 3.15** Cámara climática empleada para el estudio del proceso de absorción de humedad y el envejecimiento de las espumas.

Las muestras fueron cortadas y pulidas empleando los equipos mostrados en la Figura 3.7 para obtener probetas en forma de paralelepípedo con unas dimensiones de 50 x 50 x 5 mm. Al ser el espesor mucho menor que la superficie de la muestra, se considera la difusión de la humedad únicamente en la dirección del espesor (Figura 3.16).



**Figura 3.16** Probetas empleadas para el estudio del proceso de absorción de humedad.

---

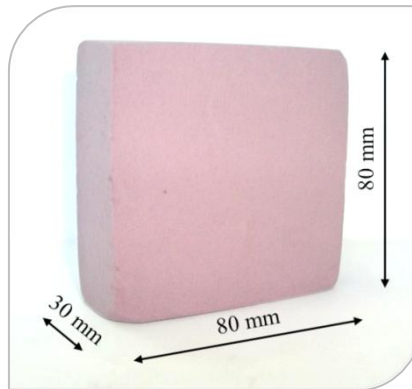
Una vez obtenidas las probetas se secaron a 60 °C en una estufa de vacío hasta pesada contante. Antes de introducirlas en la cámara climática se tomó la medida del espesor de las probetas con un calibre electrónico y se pesaron en una balanza. Posteriormente, se introdujeron en la cámara climática a unas condiciones de temperatura y humedad relativa de 25 °C y 80 %, respectivamente. Las muestras se pesaron a distintos tiempos de exposición a las condiciones climáticas fijadas. Se realizaron 3 réplicas para cada una de las muestras de espuma ensayadas.

El contenido de humedad ( $M$ ) de los materiales para cada tiempo de exposición se determinó a partir del valor de la masa del material antes de introducirlo en la cámara climática ( $m_0$ ) y el valor de la masa para cada tiempo de exposición a las condiciones climáticas ( $m_i$ ), como se indica en la Ecuación [3.9].

$$M(\%) = \frac{m_i - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad [3.9]$$

Con los valores de contenido de humedad determinados a cada tiempo de exposición, se obtuvieron las curvas de las cinéticas de absorción de humedad de los materiales. La humedad en el equilibrio o en el punto de saturación de las espumas ( $M_m$ ) se determinó según la definición contenida en el epígrafe 2.5.4.6 y los coeficientes de difusión de los materiales ( $D_z$ ) se calcularon mediante la Ecuación [2.18].

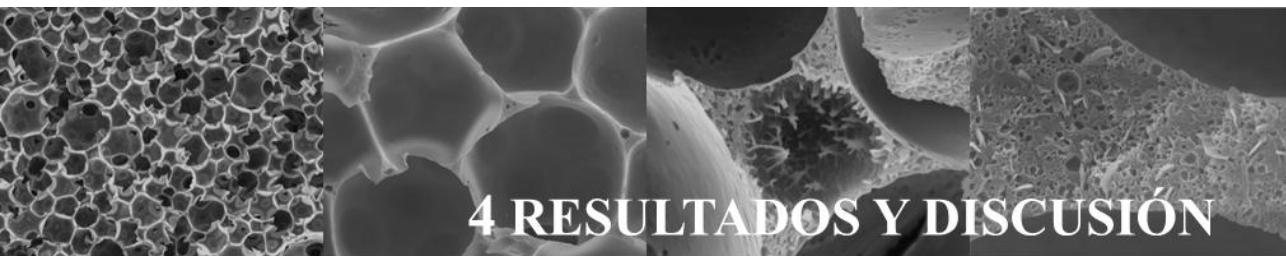
Se estudió la influencia del envejecimiento higrotérmico sobre las propiedades de las espumas óptimas de acuerdo con la norma ASTM D2126 para plásticos celulares rígidos (ASTM, 1999). Las espumas fueron cortadas y pulidas empleando la sierra de calar y la pulidora mostradas en la Figura 3.7. Unas muestras se sometieron al envejecimiento higrotérmico y otras no. Finalmente, ambas fueron caracterizadas y comparadas. En este caso, las probetas que se introdujeron en la cámara climática fueron paralelepípedos de dimensiones 80 x 80 x 30 mm (Figura 3.17)



**Figura 3.17** Probeta empleada en el ensayo de envejecimiento.

Las muestras de espuma fueron introducidas en la cámara climática durante 2 semanas a una temperatura de 38 °C y a una humedad relativa del 97 %. Para estudiar la influencia del envejecimiento higrotérmico sobre las propiedades de las espumas se llevó a cabo la determinación de la densidad, la realización de ensayos mecánicos de compresión y el análisis de la morfología de las muestras de espuma sin envejecer y con las envejecidas. La determinación de estas propiedades y la observación de la morfología de los materiales se realizaron según los procedimientos descritos en los epígrafes 3.5.1-3.5.3. El cambio producido en las propiedades de los materiales se determinó mediante la Ecuación [2.19], recogida en el epígrafe 2.5.4.7.





## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN



---

## **Capítulo 4**

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

En el presente capítulo se presentan los resultados del estudio de la formulación de la espuma fenólica sin reforzar con el objeto de optimizar las condiciones de operación del proceso. Posteriormente, se aborda el estudio de la formulación de las espumas fenólicas reforzadas con lignosulfonato cálcico o partículas de *Pinus radiata*. Así, se determinan los porcentajes de refuerzo que permiten obtener los materiales con las mejores propiedades mecánicas con respecto a la espuma de referencia, aquella sin reforzar.

---

Finalmente, se recogen los resultados obtenidos en la caracterización de la espuma fenólica de referencia y de las espumas reforzadas, centrada en el estudio de su friabilidad, degradación y estabilidad térmica y absorción de humedad. También se estudia la influencia de su envejecimiento higrotérmico sobre su densidad, propiedades mecánicas y morfología. Así, se evalúan las propiedades de las espumas reforzadas respecto a las de la referencia.

#### 4.1 FORMULACIÓN DE LA ESPUMA FENÓLICA

A continuación se muestran los resultados obtenidos para las tres variables dependientes (respuestas) del diseño de experimentos aplicado al estudio de la formulación de la espuma fenólica (EF). Para cada una de estas variables se plantea un modelo cuadrático debido a que el empleo de modelos lineales no es suficiente para ajustar de forma adecuada los resultados experimentales. En el caso de la morfología de las espumas, al tratarse de una respuesta semi-cuantitativa no se aplica la metodología de superficie de respuesta. Se analizan las muestras formuladas para determinar la influencia de la velocidad de agitación y la concentración de agente espumante sobre el tamaño de celda de las espumas.

En la Tabla 4.1 se recogen los resultados de las respuestas estudiadas, es decir, la densidad aparente ( $\rho$ ), el módulo de compresión ( $E$ ) y la tensión máxima de compresión ( $\sigma_{max}$ ).

**Tabla 4.1** Densidad y propiedades mecánicas obtenidas para la EF.

Experimento	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$E$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)
1	142,9	25,32	1,021
2	193,5	46,59	1,691
3	173,9	39,93	2,113
4	137,2	20,09	0,650
5	130,2	17,79	0,877
6	122,7	23,19	0,816
7	255,0	74,17	3,972
8	149,4	24,06	1,078
9	159,5	30,56	1,253
10	239,8	69,93	3,551
11	255,1	74,77	3,492

#### 4.1.1 Densidad aparente

La densidad de las espumas fenólicas es una respuesta imprescindible a analizar, ya que dependiendo de la aplicación en la que se emplea el material se requiere un valor específico. El término de la densidad para la aplicación considerada en el presente estudio, esto es, aislante de alta densidad, suele estar comprendida entre 60 y 160 kg/m<sup>3</sup>. En la Tabla 4.2 se presentan los efectos principales de los factores estudiados, es decir, velocidad de agitación ( $A$ ) y concentración de agente espumante ( $C$ ), y los efectos de sus interacciones sobre la densidad aparente de la espuma fenólica.

**Tabla 4.2** Efectos de los factores principales y de sus interacciones sobre la densidad aparente de la EF.

<b>Efecto</b>	<b>Valor</b>	<b>±</b>	<b>Error</b>
A	-82,1339	±	5,91482
C	-64,4496	±	5,91482
A <sup>2</sup>	39,9001	±	7,04006
AC	5,15	±	8,36481
C <sup>2</sup>	35,7501	±	7,04006
Media	150,6	±	4,82942

Se realizó un análisis de varianza con un intervalo de confianza del 95 % para la densidad con unos grados de libertad de 2 y 1. El valor teórico de la distribución de Fisher ( $F$ ) sería 18,51; por debajo de este valor, los efectos no serán significativos. Cuanto mayor sea la probabilidad,  $P$ , es más probable que los efectos sean debidos al azar. De este modo, si  $P > 0,05$  el efecto no es significativo. Así, se determinó que el efecto de la interacción  $AC$  no era significativo para esta respuesta. En la Tabla 4.3 se recoge el análisis de varianza para la densidad aparente de la espuma fenólica.

**Tabla 4.3** Análisis de varianza para la densidad de la EF.

<b>Efecto</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Media de cuadrados</b>	<b>g.l.*</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
A	13491,9	13491,9	1	192,82	0,0051
C	8307,49	8307,49	1	118,73	0,0083
A <sup>2</sup>	2247,54	2247,54	1	32,12	0,0297
AC	26,5225	26,5225	1	0,38	0,6008
C <sup>2</sup>	1804,32	1804,32	1	25,79	0,0367
Falta de ajuste	244,674 (271,197)	81,558 (67,7991)	3 (4)	1,17 (0,97)	0,4926 (0,5649)
Error	139,94	69,97	2	-	-
Total	25349,4	-	10	-	-

( ): Valores para la falta de ajuste del nuevo análisis de varianza

\*g.l.: Grados de libertad

A continuación se muestra el modelo obtenido para la densidad aparente mediante el ajuste de los resultados experimentales por regresión múltiple a una función cuadrática. Dicho modelo relaciona la densidad aparente con los efectos que son significativos. Asimismo, se presentan los valores del coeficiente de correlación ( $R^2$ ), el error estándar de la estimación y el error medio absoluto estimados. El coeficiente de correlación denota que el modelo obtenido explica el 98,38 % de la variación de la densidad aparente de la espuma fenólica, mientras que el error estándar y el error medio absoluto representan la desviación de los residuos y el error medio de los mismos, respectivamente.

#### Densidad aparente de la EF

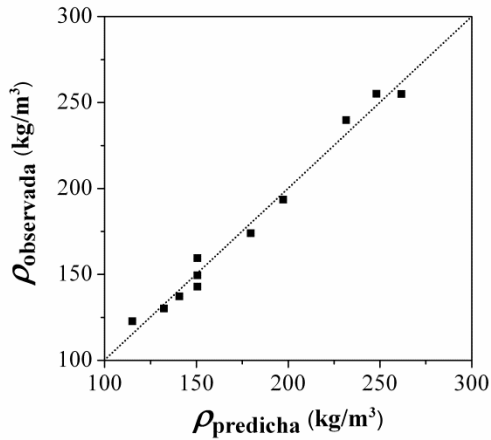
$$\rho (\text{kg} / \text{m}^3) = 1773,07 - 3,40318 \cdot A - 121,6 \cdot C + 0,001995 \cdot A^2 + 17,875 \cdot C^2 \quad [4.1]$$

$$R^2 = 98,38 \%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 8,36481$$

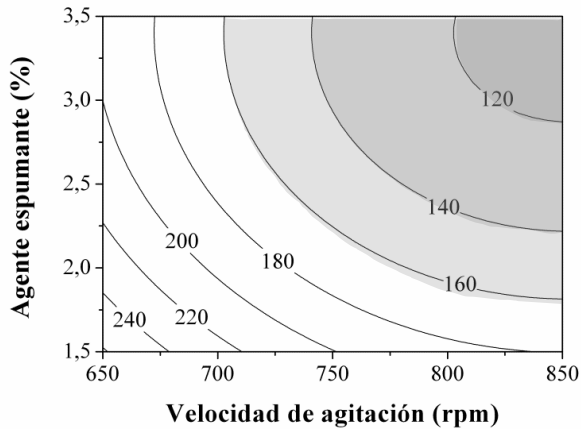
$$\text{Error medio absoluto} = 5,61217$$

La representación de los resultados experimentales obtenidos frente a los valores predichos por el modelo para la densidad aparente de la espuma fenólica permite comprobar la validez del modelo (Figura 4.1). Como se puede observar, los puntos representados en la gráfica se aproximan en gran medida a la línea diagonal que representa el error cero, lo que implica una buena concordancia entre los valores predichos por el modelo y los experimentales.



**Figura 4.1** Valores observados frente a predichos para la densidad de la EF.

En la Figura 4.2 se presenta el mapa de contorno obtenido para la densidad aparente de la espuma fenólica. La zona sombreada corresponde a la densidad que debe tener la espuma fenólica para su aplicación como aislante ( $\rho \leq 160 \text{ kg/m}^3$ ).



**Figura 4.2** Mapa de contorno para la densidad de la EF ( $\text{kg/m}^3$ ).

Al aumentar la velocidad de agitación a una concentración de agente espumante constante, la densidad de la espuma fenólica disminuye y a partir de ~820 rpm su variación es mucho menos acusada. Por ejemplo, a una concentración de agente espumante constante del 3 % al incrementar la velocidad de agitación de 710 a 820 rpm la densidad de la espuma disminuye de  $160 \text{ kg/m}^3$  a  $120 \text{ kg/m}^3$  y al aumentar la velocidad de agitación por encima de este valor la densidad de la espuma apenas cambia. Un incremento en la velocidad de agitación lleva consigo la disminución de la tensión superficial en el sistema de formulación, favoreciéndose la formación de burbujas. Esto provoca un aumento en la fase gas del sistema, lo que causa una disminución de la densidad de la espuma (Saunders y Klempner, 2004). Por lo tanto, no será necesario emplear velocidades de agitación superiores a 820 rpm en la formulación de la espuma fenólica.

Carvalho y col. (2003) señalan que la concentración de agente espumante empleada en la formulación de una espuma polimérica debe encontrarse en torno a la que permita obtener la mínima densidad en el material. A esta concentración la espuma presenta una estructura uniforme, mostrando su máxima eficiencia. Concentraciones superiores de agente espumante pueden provocar el colapso de la estructura del material. Como se observa en la Figura 4.2, para una velocidad de agitación dada, al aumentar la concentración de agente espumante hasta un ~3,25 %, la densidad de la espuma fenólica disminuye y a concentraciones de agente espumante algo superiores (3,5 %) la densidad se mantiene constante. Por ejemplo, a una velocidad de agitación de 800 rpm al incrementar la concentración de agente espumante del 1,75 al 3,25 %, la densidad de la espuma disminuye de ~160 a ~120  $\text{kg/m}^3$ , valor que permanece prácticamente constante a concentraciones de agente espumante del 3,5 %. Por tanto, se deduce que la concentración de agente espumante empleada para la formulación de una espuma fenólica debería encontrarse en torno al 3,25 %.

La tendencia observada se debe a que al incrementarse la concentración de agente espumante aumenta el gas generado en el sistema formulado y, por lo tanto, también la relación entre la fase gas y la fase sólida en las espumas, lo que produce una

disminución de su densidad. Diversos autores observaron un comportamiento similar en diferentes espumas. Desai y col. (2008a) obtenían una espuma fenólica de 250 kg/m<sup>3</sup> de densidad cuando empleaban una cantidad de agente espumante n-pentano del 1,5 %. Al incrementar la concentración al 3 % la densidad de la espuma se reducía a 80 kg/m<sup>3</sup>. A concentraciones superiores de agente espumante la densidad disminuía en menor medida; a una concentración del 4 %, la densidad era de 60 kg/m<sup>3</sup>. Bledzki y Omar (2006) observaron una tendencia análoga en una espuma de polipropileno reforzada con fibras de madera. Yamsaengsung y Sombatsompop (2009) y Narasimman y Prabhakaran (2012) encontraron la misma tendencia en espumas de caucho sintético y de carbono, respectivamente.

#### 4.1.2 Propiedades mecánicas de compresión

En la Tabla 4.4 se presentan los efectos de la velocidad de agitación (A) y la concentración de agente espumante (C) incluyendo los efectos principales y de sus interacciones sobre el módulo y la tensión máxima de compresión. Se recogen también los errores asociados a los mismos.

**Tabla 4.4** Efectos de los factores principales y de sus interacciones y su error sobre las propiedades mecánicas de la EF.

Efecto	Valor ± error	
	Módulo	Tensión máxima
A	-34,5555 ± 2,43747	-1,60804 ± 0,0854879
C	-28,7011 ± 2,43747	-1,92016 ± 0,0854879
A <sup>2</sup>	19,7959 ± 2,90118	1,06992 ± 0,101751
AC	5,42 ± 3,44711	0,492 ± 0,120898
C <sup>2</sup>	18,5259 ± 2,90118	0,985919 ± 0,101751
Media	26,6467 ± 1,99019	1,11733 ± 0,0698005

Se realizó una análisis de varianza para el módulo y para la tensión máxima de compresión de la espuma fenólica. Se determinó que tanto para el módulo como para la tensión máxima el efecto AC no era significativo. En la Tabla 4.5 se recogen los análisis de varianza obtenidos para las propiedades mecánicas de compresión de la espuma fenólica.

**Tabla 4.5** Análisis de varianza para las propiedades mecánicas de la EF.

	<b>Efecto</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Media de cuadrados</b>	<b>g.l.*</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>Módulo</b>	A	2388,16	2388,16	1	200,98	0,0049
	C	1647,51	1647,51	1	138,65	0,0071
	A <sup>2</sup>	553,235	553,235	1	46,56	0,0208
	AC	29,3764	29,3764	1	2,47	0,2565
	C <sup>2</sup>	484,526	484,526	1	40,78	0,0237
	Falta de ajuste	151,576 (180,953)	50,5255 (45,2382)	3 (4)	4,25 (3,81)	0,1962 (0,2187)
	Error puro	23,7651	11,8825	2	-	-
	Total	5043,02	-	10	-	-
<b>Tensión máxima</b>	A	5,1716	5,1716	1	353,82	0,0028
	C	7,37402	7,37402	1	504,51	0,0020
	A <sup>2</sup>	1,61608	1,61608	1	110,57	0,0089
	AC	0,242064	0,242064	1	16,56	0,0554
	C <sup>2</sup>	1,37228	1,37228	1	93,89	0,0105
	Falta de ajuste	0,150671 (0,392735)	0,0502238 (0,0981838)	3 (4)	3,44 (6,72)	0,2335 (0,1338)
	Error puro	0,0292327	0,0146163	2	-	-
	Total	15,28	-	10	-	-

( ): Valores para la falta de ajuste del nuevo análisis de varianza

\*g.l.: Grados de libertad

A continuación, se presentan los modelos de ajuste a una función cuadrática que describen el efecto de la velocidad de agitación ( $A$ ) y la concentración de agente espumante ( $C$ ) sobre el módulo ( $E$ ) y la tensión máxima de compresión ( $\sigma_{max}$ ) con los términos significativos (Ecuaciones [4.2] y [4.3], respectivamente). Asimismo, se presentan el coeficiente de correlación ( $R^2$ ), el error estándar de la estimación y el error medio absoluto para ambos parámetros.

#### Propiedades mecánicas de compresión de la EF

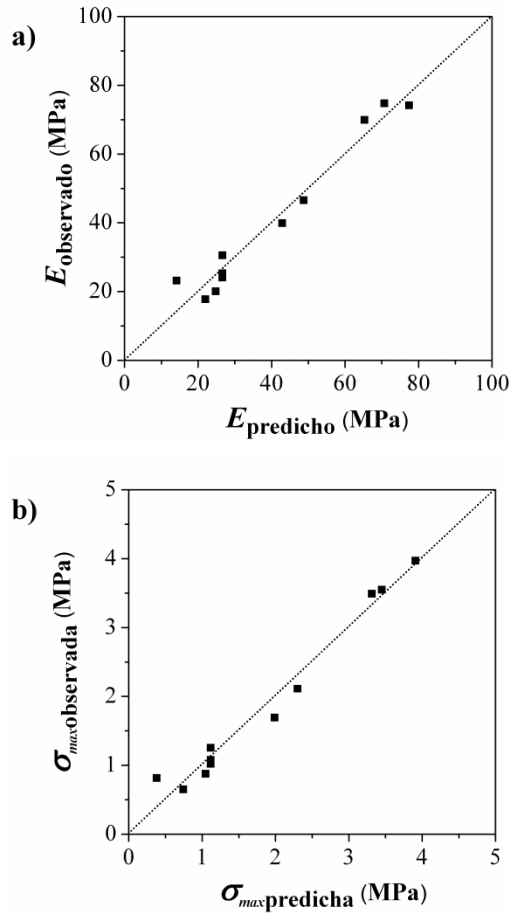
$$E \text{ (MPa)} = 806,759 - 1,65747 \cdot A - 60,6653 \cdot C + 0,000989794 \cdot A^2 + 9,26294 \cdot C^2 \quad [4.2]$$

$R^2 = 95,94 \%$   
 Error estándar de la estimación = 3,44711  
 Error medio absoluto = 3,86911

$$\sigma_{max} \text{ (MPa)} = 42,7202 - 0,0882842 \cdot A - 3,42488 \cdot C + 0,000053496 \cdot A^2 + 0,49296 \cdot C^2 \quad [4.3]$$

$R^2 = 97,24 \%$   
 Error estándar de la estimación = 0,120898  
 Error medio absoluto = 0,161974

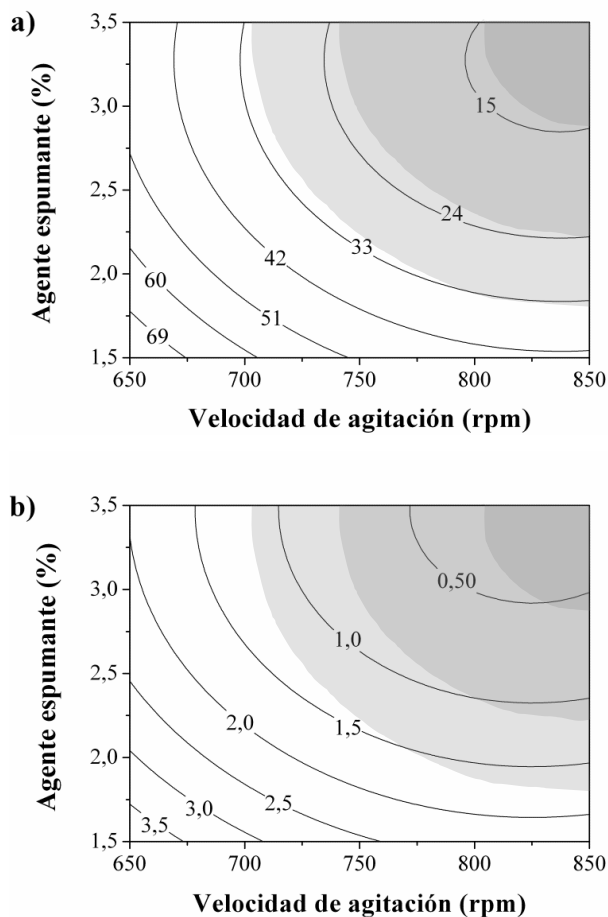
En la Figura 4.3 se muestra la representación de los valores observados experimentalmente frente a los valores predichos para el módulo y la tensión máxima de compresión de la espuma fenólica. Se puede comprobar la validez de los modelos obtenidos para las propiedades mecánicas de compresión debido a que los puntos representados se aproximan en gran medida a la diagonal (error cero).



**Figura 4.3** Valores observados frente a predichos para a) el módulo y b) la tensión máxima de la EF.

En la Figura 4.4 se presentan los mapas de contorno para el módulo y la tensión máxima de compresión de la espuma fenólica obtenidos a partir de los modelos estadísticos descritos por las Ecuaciones [4.2] y [4.3]. Las regiones sombreadas en dichos mapas de contorno coinciden con las condiciones de operación acotadas en el estudio de la densidad aparente. La zona más clara corresponde a un intervalo de densidad de  $140\text{-}160\text{ kg/m}^3$ , la intermedia a  $120\text{-}140\text{ kg/m}^3$  y la más oscura a densidades  $\leq 120\text{ kg/m}^3$ . Por tanto, las líneas que delimitan las distintas zonas

sombreadas en los mapas de contorno corresponden a las isolíneas de 120, 140 y 160  $\text{kg/m}^3$  de densidad aparente.



**Figura 4.4** Mapas de contorno para a) módulo (MPa) y b) tensión máxima (MPa) de la EF.

Las condiciones de operación más adecuadas para la formulación de la espuma serán las que den lugar a un material con las mejores propiedades mecánicas. Como se observa en la Figura 4.4, las propiedades mecánicas muestran una tendencia similar a la que presentaba la densidad aparente (Figura 4.2). Al aumentar la velocidad de agitación

y la concentración de agente espumante disminuyen las propiedades mecánicas y a valores superiores a ~820 rpm y ~3,25 %, respectivamente, los valores de estas propiedades permanecen prácticamente constantes.

Al aumentar la velocidad de agitación y la concentración de agente espumante en el sistema formulado, la fase gas en el material aumenta. El gas no proporciona resistencia mecánica a la espuma; por lo tanto, al aumentar el contenido en fase gas en la misma su resistencia mecánica disminuye (Lee y col., 2007). Las propiedades mecánicas de las espumas poliméricas están íntimamente relacionadas con su densidad. Esta tendencia está en línea con las Ecuaciones [2.8] y [2.9] (epígrafe 2.4.2) propuestas por Hilyard (1982) y Gibson y Ashby (1997), respectivamente, que relacionan las propiedades mecánicas de las espumas con su densidad.

Desai y col. (2008b) observaron una disminución en las propiedades mecánicas de compresión de una espuma fenólica al caer su densidad. A una densidad de 200 kg/m<sup>3</sup>, los valores del módulo y la tensión máxima de compresión eran de 35 y 1,4 MPa, respectivamente, mientras que a una densidad de 50 kg/m<sup>3</sup> el módulo y la tensión máxima se reducían a 12 y 0,2 MPa, respectivamente. Zhao y col. (2010) y Tondi y Pizzi (2009) observaron comportamientos similares en espumas rígidas basadas en taninos. Auad y col. (2007) encontraron esta misma tendencia en espumas fenólicas modificadas con resina epoxi.

Como se ha mencionado, las propiedades mecánicas de la espuma dependen de su densidad, por lo que deben seleccionarse la velocidad de agitación y la concentración de agente espumante que den lugar a las mejores propiedades mecánicas para una densidad dada. Se observa como para un mismo valor de densidad, a velocidades de agitación elevadas y bajas concentraciones de agente espumante se obtienen mayores valores de las propiedades mecánicas. Así, para una densidad de 140 kg/m<sup>3</sup>, que corresponde a la línea que delimita la región más clara de la intermedia, el módulo y la tensión máxima para a una velocidad de agitación de 750 rpm y un 3,25 % de espumante presentan un valor de ~21 y 0,75 MPa, respectivamente, mientras que para

---

850 rpm y un 2,25 % sus valores son de ~24 y 1,1 MPa, respectivamente. Por lo tanto, para obtener una espuma con las mejores propiedades mecánicas de compresión ésta deberá formularse a la máxima velocidad de agitación y a la mínima concentración de agente espumante.

### 4.1.3 Morfología

Se estudió la influencia de la velocidad de agitación y la concentración de agente espumante sobre la morfología y distribución de tamaños de celda de la espuma fenólica. En la Figura 4.5 se muestran las imágenes de SEM para las espumas de los experimentos 11, 8 y 5, formuladas a una velocidad de agitación de 609, 750 y 891 rpm, respectivamente, y con una concentración de agente espumante de 2,5 %. La Figura 4.5 incluye asimismo las distribuciones de tamaños de celda de las espumas formuladas en las condiciones citadas.

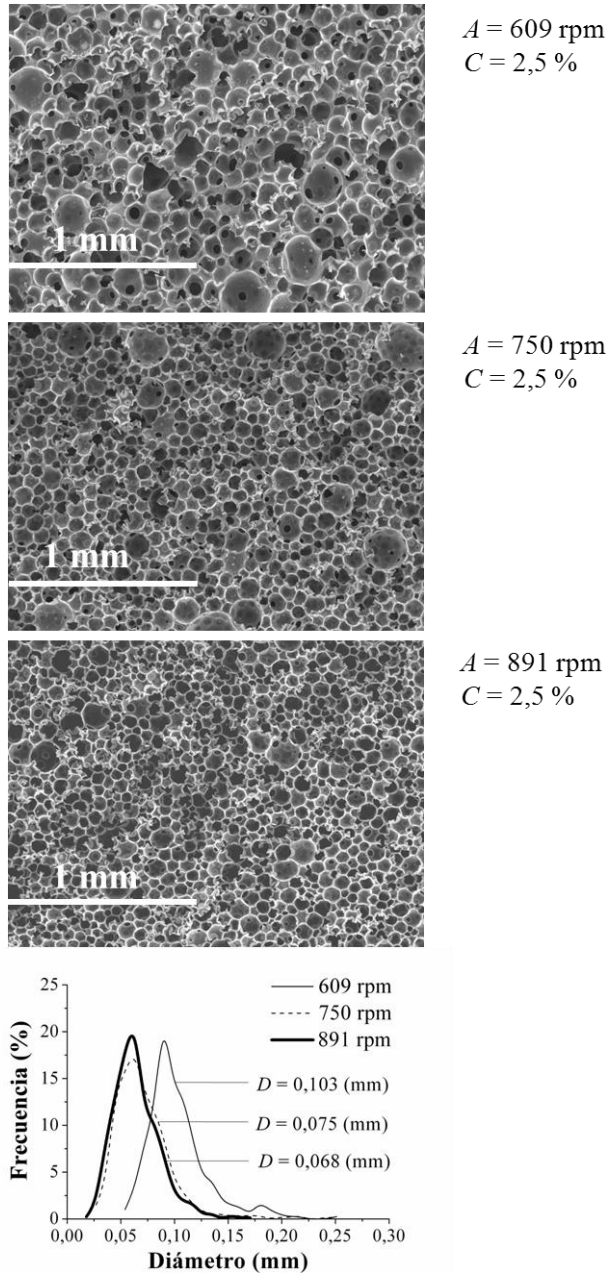
Los resultados del SEM permiten apreciar que un aumento de la velocidad de agitación durante la formulación de la espuma fenólica da lugar a una reducción del diámetro medio de celda (Figura 4.5). Cuando la espuma fenólica se formula con una velocidad de agitación de 609 rpm y una concentración de agente espumante de 2,5 %, el diámetro medio de celda ( $D$ ) es de 0,103 mm, mientras que para la espuma formulada a una velocidad de agitación de 891 rpm el diámetro medio es de 0,068 mm.

Al aumentar la velocidad de agitación disminuye la tensión superficial en el sistema de formulación. Por un lado, la tensión superficial del sistema formulado es proporcional a la energía libre requerida para la formación de burbujas, como se muestra en la Ecuación [2.2]. Así, al disminuir la tensión superficial se reduce la energía libre requerida para la formación de burbujas, favoreciéndose el proceso y, por tanto, incrementándose el número de celdas en el material final. Un mayor número de burbujas consume más rápido el gas disponible en el sistema, lo que limita su crecimiento (Rodrigue y col., 2006). Ello está en línea con la Ecuación [2.7] que describe la relación entre el número de celdas por unidad de volumen y el diámetro de

éstas, de manera que ambos parámetros son inversamente proporcionales entre sí (Saunders y Klempner, 2004).

Por otro lado, de la Ecuación [2.4], la cual relaciona la diferencia de presión interna entre burbujas de distintos tamaños y la tensión superficial del sistema formulado, se puede extraer que una disminución en la tensión superficial reduce la diferencia de presión interna entre burbujas. Esto implica la obtención de burbujas más pequeñas y estables en el sistema formulado, lo que conduce a celdas de menor tamaño en el material final (Okoroafor y Frisch, 1995).

Al aumentar la velocidad de agitación de 609 a 750 rpm, el diámetro medio de celda disminuye considerablemente. Sin embargo, al aumentar la velocidad de agitación de 750 a 891 rpm el tamaño de celda se reduce mucho menos. Shutov (2004) recoge un intervalo de valores para el diámetro de celda de las espumas poliméricas comprendido entre 0,02 y 0,5 mm. Dentro de este intervalo, la conductividad térmica de estos materiales es tanto menor cuanto más se reduce el tamaño de sus celdas, debido a que disminuye la transmisión de calor por radiación y convección (Backns, 2004; Shutov, 2004; Lee y col., 2007). Así, una espuma polimérica destinada a aislante térmico será más eficiente cuanto menor sea su tamaño de celda. Jarfelt y Rammäs (2006) estudiaron el rendimiento como aislante de una espuma de poliuretano y determinaron que la mínima conductividad térmica se alcanzaba para un diámetro de celda inferior a 0,1 mm. Por tanto, será conveniente seleccionar una velocidad de agitación superior a 750 rpm para la formulación de la espuma fenólica.

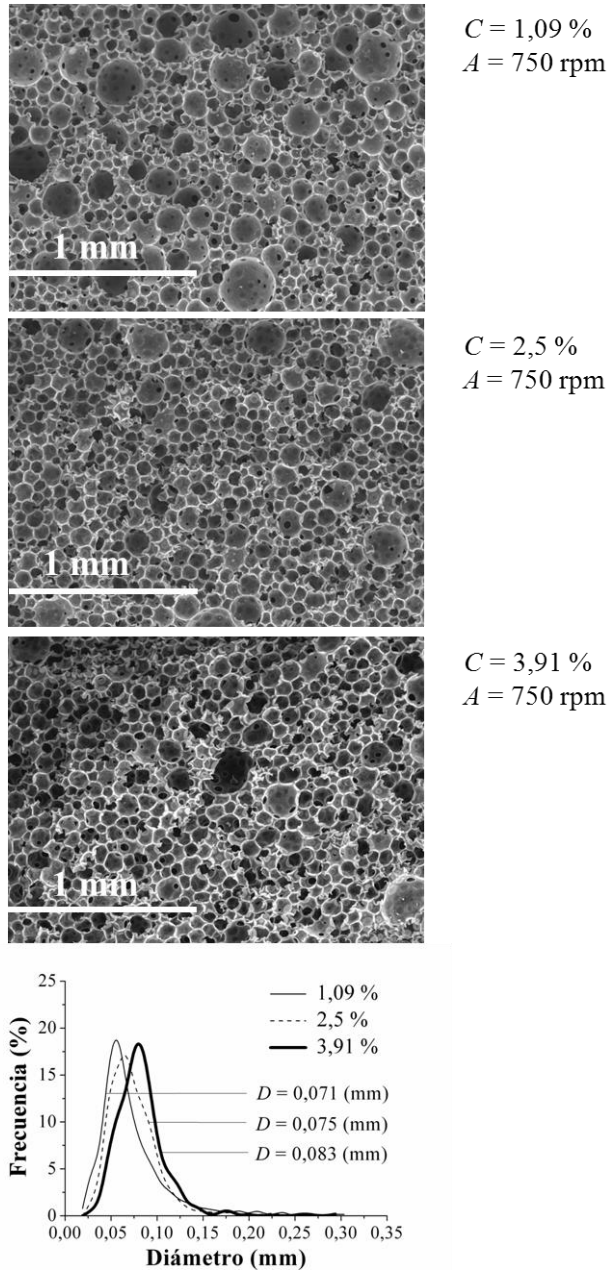


**Figura 4.5** SEM y distribuciones de tamaño de celda de la EF (experimentos 11, 8 y 5).

En la Figura 4.6 se presentan las imágenes de SEM de las espumas de los experimentos 10, 8 y 4, formuladas con una concentración de agente espumante de 1,09, 2,5 y 3,91 %, respectivamente, y una velocidad de agitación de 750 rpm. La mayor concentración de espumante en el medio de reacción provoca un aumento en el diámetro medio de celda de la espuma fenólica (Figura 4.6). El diámetro medio de celda para una espuma fenólica formulada con una concentración de espumante de 1,09 % es de 0,071 mm, mientras que para la espuma formulada con un 3,91 % de agente espumante su diámetro es de 0,083 mm.

Al aumentar la concentración de agente espumante incorporada en el sistema de formulación la presión en el interior de las burbujas que se forman es mayor, lo que favorece la coalescencia entre burbujas, incrementándose el tamaño de celda en el material final (Yun y Lee, 2008). Diversos autores observaron un comportamiento similar en el tamaño de celda de diferentes espumas poliméricas al incrementar la concentración de agente espumante. Alonso y col. (2006b) obtuvieron un diámetro medio de celda de 0,105 mm al emplear un 1 % del agente espumante siloxano en la formulación de una espuma epoxi. Al aumentar la concentración hasta el 3 % el diámetro medio de celda ascendía a 0,16 mm. Yamsaengsung y Sombatsompop (2009) y Desai y col. (2008b) obtuvieron ese mismo comportamiento en una espuma de caucho y en espumas fenólicas reforzadas con fibra de vidrio y de aramida, respectivamente.

En el caso de emplear concentraciones de agente espumante  $\geq 2,5$  % y una velocidad de agitación de 750 rpm las espumas muestran un tamaño de celda más uniforme (Figura 4.6). Cuanto más uniforme sea el tamaño de celda en la espuma más equilibrado será el reparto de los esfuerzos al someter la espuma a una carga y por tanto, mejores serán sus propiedades mecánicas (Guan y Hanna, 2004; Saiz, 2012). Así pues, se considera que una concentración de agente espumante  $\geq 2,5$  % en la formulación de la espuma fenólica proporciona los mejores resultados.



**Figura 4.6** SEM y distribuciones de tamaño de celda de la EF (experimentos 10, 8 y 4).

#### 4.1.4 Selección de las condiciones de operación

La selección de las condiciones de operación en la formulación de la espuma fenólica se realizó considerando la aplicación en la que se iba a emplear el material, es decir, aislante térmico de alta densidad. Estas espumas se suelen comercializar con una densidad comprendida entre 60 y 160 kg/m<sup>3</sup> y una tensión máxima de compresión entre 0,4 y 2,0 Mpa. La espuma fenólica seleccionada debe tener una densidad, morfología y propiedades mecánicas adecuadas al caso.

Con los modelos obtenidos por el diseño de experimentos se puede afirmar que a velocidades de agitación superiores a 820 rpm, la densidad, el módulo y la tensión máxima de la espuma fenólica son prácticamente constantes. Además, el material muestra las mejores propiedades mecánicas cuando se combinan velocidades de agitación elevadas y bajas concentraciones de agente espumante para una densidad dada. Asimismo, la espuma presenta un menor tamaño de celda y por lo tanto, una conductividad térmica menor a velocidades de agitación superiores a 750 rpm. Por lo tanto, la velocidad de agitación más adecuada para la formulación de la espuma deber ser al menos de 820 rpm.

En cuanto al agente espumante, la concentración debe ser tal que se obtenga un material con la mínima densidad sin que éste colapse, por lo que la concentración de agente espumante debe encontrarse en torno al 3,25 %. Asimismo, a concentraciones superiores al 2,5 % se obtienen espumas con un tamaño de celda más homogéneo, lo que da lugar a materiales con mejores propiedades. La densidad de la espuma para su aplicación como aislante de alta densidad debe ser de 120 ó 160 kg/m<sup>3</sup>. Según lo anterior, para el sistema estudiado, una densidad de 120 kg/m<sup>3</sup>, requiere una concentración de agente espumante del 3 %, valor que en el caso de la espuma de 160 kg/m<sup>3</sup> baja hasta el 1,75 %. En ambos casos, las densidades del material se establecieron para una velocidad de agitación de 820 rpm.

Así, se seleccionaron como condiciones óptimas de operación para la formulación de la espuma fenólica de  $120 \text{ kg/m}^3$ , una velocidad de agitación de 820 rpm y una concentración de agente espumante del 3 %, obteniéndose un material que combina las mejores propiedades mecánicas para esa densidad y celdas de tamaño pequeño y uniformes.

Una vez seleccionadas las condiciones óptimas para la formulación de la espuma fenólica se llevó a cabo la validación de los modelos que describen sus propiedades (Ecuaciones [4.1]-[4.3]). Para ello, se formuló y caracterizó una espuma fenólica obtenida con a una velocidad de agitación de 820 rpm y una concentración de agente espumante del 3 % y se compararon los valores alcanzados experimentalmente para la densidad y las propiedades mecánicas de la espuma con los predichos por los modelos correspondientes (Tabla 4.6).

**Tabla 4.6** Validación de los modelos establecidos para predecir las propiedades de la EF.

	$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$	$E \text{ (MPa)}$	$\sigma_{max} \text{ (MPa)}$
<b>Predicho</b>	120,0	14,70	0,474
<b>Experimental</b>	$111,1 \pm 8,2$	$12,67 \pm 3,01$	$0,496 \pm 0,046$

Como se aprecia en la Tabla 4.6, los valores predichos por los modelos para las propiedades de la espuma fenólica se aproximan mucho a los obtenidos experimentalmente. En el caso de la densidad y la tensión máxima la diferencia entre estos valores es inferior al 10 % y en el caso del módulo inferior al 15 %. Por lo tanto, queda demostrada la validez de los modelos establecidos para predecir las propiedades de la espuma fenólica.

Las propiedades mecánicas de la espuma fenólica obtenida son inferiores a las de las espumas de otros trabajos formuladas con densidades similares. Carvalho y col. (2003) obtuvieron una espuma fenólica con una densidad de  $120 \text{ kg/m}^3$  y una tensión máxima de compresión de 0,8 MPa. Para espumas fenólicas de  $100 \text{ kg/m}^3$ , Benning

(1969) recoge unos valores para el módulo y tensión máxima de compresión de 19,65 y 0,765 MPa, respectivamente. Shen y Nutt (2003) obtuvieron una espuma fenólica de 80 kg/m<sup>3</sup> que presentaba un módulo de 31,8 MPa y una tensión máxima de 0,76 MPa. La espuma formulada en el presente trabajo, de densidad 111,1 kg/m<sup>3</sup>, muestra un módulo de 12,67 MPa y una tensión máxima de 0,496 MPa.

El hecho de que la espuma obtenida presente unas propiedades mecánicas de compresión inferiores a las de otros autores se puede deber a que su formulación se llevó a cabo a partir de una resina con un elevado contenido en agua (~50%). Shen y Nutt (2003), por ejemplo, emplearon una resina con un contenido en sólidos superior al 80 %. El agua presente en el sistema de formulación puede ocasionar la rotura de las paredes de las celdas de la espuma durante su proceso de curado (Rickle y Denslow, 1988). Un mayor contenido en celdas abiertas en la espuma da lugar a un material con menores propiedades mecánicas (Saiz, 2012).

Aunque las propiedades mecánicas de la espuma obtenida en el presente trabajo experimental sean inferiores a las obtenidas en otros estudios, estas propiedades podrán compararse con las que presentan las espumas reforzadas y así evaluar la mejora obtenida con la incorporación de los refuerzos. En suma, la espuma formulada es válida en todo caso como referencia de las espumas reforzadas, ya que estas se formularán, exceptuando la adición de refuerzos, en las mismas condiciones.

---

## 4.2 FORMULACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS ESPUMAS FENÓLICAS REFORZADAS

En el presente apartado se aborda la formulación de las espumas fenólicas reforzadas con lignosulfonato cálcico o con partículas de *Pinus radiata*. Para ello, se estudia la influencia del porcentaje de refuerzo y la concentración de agente espumante sobre las propiedades y la morfología de los materiales. De este modo, se podrá determinar el porcentaje de refuerzo óptimo y la concentración de agente espumante necesaria para la formulación de ambas espumas para su aplicación como aislante térmico. Finalmente, se lleva a cabo la evaluación de las mejoras en el proceso de formulación y en las propiedades mecánicas de estas espumas en relación a la espuma fenólica sin reforzar seleccionada en el epígrafe 4.1.4.

### 4.2.1 Estudio de variables del proceso de formulación

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el diseño de experimentos de la espuma fenólica reforzada con lignosulfonato cálcico (EFPL) y la espuma fenólica reforzada con partículas de *Pinus radiata* (EFRP). En la Tabla 4.7 se recogen los valores de cada una de las respuestas estudiadas, es decir, densidad aparente ( $\rho$ ), módulo de compresión ( $E$ ) y tensión máxima de compresión ( $\sigma_{max}$ ) de las espumas fenólicas reforzadas.

**Tabla 4.7** Densidad y propiedades mecánicas obtenidas para la EFRL y la EFRP.

Experimento	EFRL			EFRP		
	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$E$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$E$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)
1	100,5	9,57	0,466	112,0	9,76	0,437
2	91,6	8,24	0,392	98,0	6,85	0,281
3	158,0	37,20	1,639	140,2	23,27	0,801
4	100,9	10,69	0,548	111,6	15,12	0,520
5	80,3	4,30	0,270	88,5	7,67	0,309
6	126,9	15,58	0,738	112,3	13,60	0,513
7	130,2	18,66	0,878	143,4	34,03	1,271
8	108,8	10,03	0,500	106,9	10,60	0,423
9	206,2	42,19	2,394	164,5	35,88	1,449
10	98,6	9,85	0,428	106,5	10,00	0,408
11	211,5	41,34	2,145	194,9	42,02	1,719

#### 4.2.1.1 Densidad aparente

Se determinó la densidad aparente de la espuma fenólica reforzada con lignosulfonato cálcico o con partículas de *Pinus radiata* para conocer la influencia del porcentaje de refuerzo y de la concentración de agente espumante sobre dicha respuesta. Se requiere establecer qué porcentajes de refuerzos se precisan para obtener espumas reforzadas con una densidad de 120 kg/m<sup>3</sup>, valor óptimo para la espuma de referencia, sin reforzar. En la Tabla 4.8 se muestran los efectos principales del porcentaje de refuerzo y la concentración de agente espumante y los efectos de sus interacciones sobre la densidad aparente de las espumas EFRL y EFRP.

**Tabla 4.8** Efectos de los factores principales y de sus interacciones y su error sobre la densidad aparente de la EFRL y la EFRP.

	<b>Efecto</b>	<b>Valor</b>	<b>± error</b>
<b>EFRL</b>	<i>L</i>	-31,2156	± 3,8488
	<i>C</i>	-82,7907	± 3,8488
	<i>L</i> <sup>2</sup>	20,4191	± 4,58108
	<i>LC</i>	6,47	± 5,44314
	<i>C</i> <sup>2</sup>	50,7794	± 4,58108
	Media	102,613	± 3,1426
<b>EFRP</b>	<i>P</i>	-61,192	± 2,16944
	<i>C</i>	-20,8816	± 2,16944
	<i>P</i> <sup>2</sup>	16,0817	± 2,58216
	<i>PC</i>	4,9515	± 3,06805
	<i>C</i> <sup>2</sup>	30,3058	± 2,58216
	Media	108,498	± 1,77134

Se determinó que para la densidad de la espuma reforzada con lignosulfonato cálcico y para la reforzada con partículas de *Pinus radiata*, los efectos *LC* y *PC*, respectivamente, no eran significativos y debían ser excluidos de los modelos. En la Tabla 4.9 se recogen los análisis de varianza realizados para la densidad aparente de las espumas reforzadas.

**Tabla 4.9** Análisis de varianza para la densidad de la EFRL y la EFRP.

	<b>Efecto</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Media de cuadrados</b>	<b>g.l.*</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>EPFL</b>	<i>L</i>	1948,83	1948,83	1	65,78	0,0149
	<i>C</i>	13708,6	13708,6	1	462,69	0,0022
	<i>L</i> <sup>2</sup>	588,622	588,622	1	19,87	0,0468
	<i>LC</i>	41,8609	41,8609	1	1,41	0,3566
	<i>C</i> <sup>2</sup>	3640,28	3640,28	1	122,87	0,0080
	Falta de ajuste	866,413 (908,274)	288,804 (227,069)	3 (4)	9,75 (7,66)	0,0945 (0,1187)
	Error puro	59,2555	29,6277	2	-	-
	Total	20311,7	-	10	-	-
<b>EPFP</b>	<i>P</i>	872,081	872,081	1	92,65	0,0106
	<i>C</i>	7488,89	7488,89	1	795,60	0,0013
	<i>P</i> <sup>2</sup>	365,066	365,066	1	38,78	0,0248
	<i>PC</i>	24,5174	24,5174	1	2,60	0,2479
	<i>C</i> <sup>2</sup>	1296,61	1296,61	1	137,75	0,0072
	Falta de ajuste	466,359 (490,88)	155,453 (122,72)	3 (4)	16,51 (13,04)	0,0576 (0,0725)
	Error puro	18,8258	9,41291	2	-	-
	Total	10246,7	-	10	-	-

( ): Valores para la falta de ajuste del nuevo análisis de varianza

\*g. l.: Grados de libertad

A continuación se exponen los modelos de ajuste a una función cuadrática que describen la relación entre las variables estudiadas, esto es, el porcentaje de lignosulfonato (*L*) y la concentración de agente espumante (*C*) para la EFRL y el porcentaje de *Pinus radiata* (*P*) y la concentración de agente espumante (*C*) para la EFRP, con los términos significativos. Asimismo, se muestran los coeficientes de correlación y los errores estándar y absoluto.

---

**Densidad aparente de la EFRL**

$$\rho \text{ (kg / m}^3\text{)} = 407,92 - 12,7937 \cdot L - 168,344 \cdot C + 0,833433 \cdot L^2 + 25,3897 \cdot C^2 \quad [4.4]$$

$$R^2 = 95,24 \%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 5,44314$$

$$\text{Error medio absoluto} = 7,6521$$

**Densidad aparente de la EFRP**

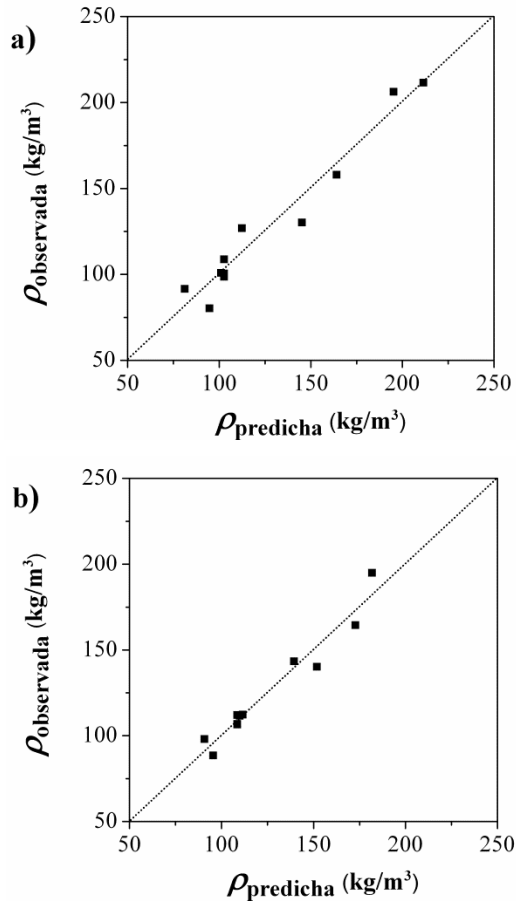
$$\rho \text{ (kg / m}^3\text{)} = 311,018 - 9,54662 \cdot P - 106,36 \cdot C + 0,656354 \cdot P^2 + 15,1529 \cdot C^2 \quad [4.5]$$

$$R^2 = 95,02 \%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 3,06805$$

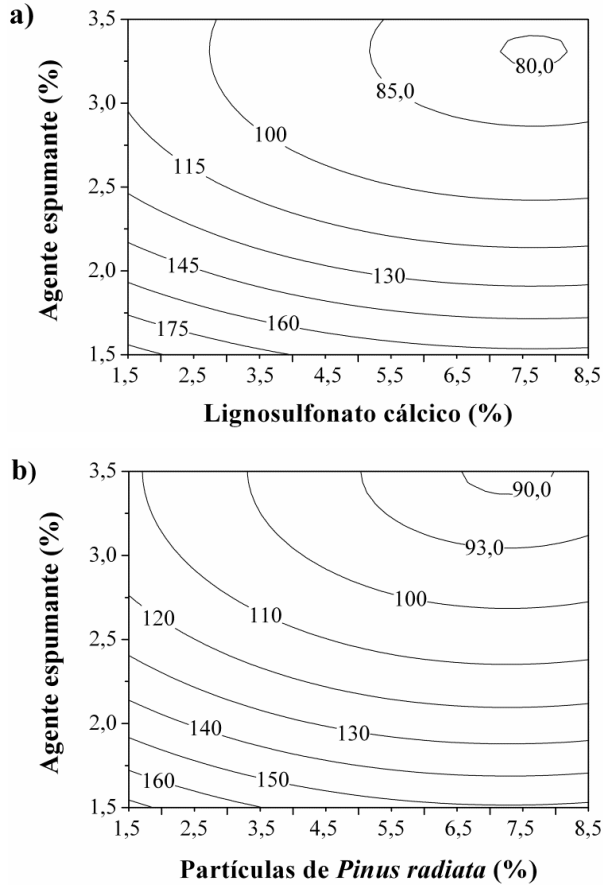
$$\text{Error medio absoluto} = 5,5246$$

En la Figura 4.7 se representan los valores observados frente a los predichos por los modelos para la densidad aparente de las espumas fenólicas reforzadas (Ecuaciones [4.4] y [4.5]). Como se puede observar, los puntos representados para ambas espumas se aproximan bastante a la diagonal (error cero).



**Figura 4.7** Valores observados frente a predichos para la densidad de a) la EFRL y b) la EFRP.

En la Figura 4.8 se representan los mapas de contorno obtenidos para la densidad aparente de las espumas fenólicas reforzadas, los cuales se han obtenido a partir de los modelos determinados para esta respuesta mediante las Ecuaciones [4.4] y [4.5].



**Figura 4.8** Mapas de contorno para la densidad ( $\text{kg/m}^3$ ) de a) la EFRL y b) la EFRP.

El intervalo de densidad obtenido es en el caso de la EFRL de  $80,0\text{-}195,2 \text{ kg/m}^3$  y en el caso de la EFRP de  $89,7\text{-}172,7 \text{ kg/m}^3$ , por lo que teniendo en cuenta que los intervalos de estudio del refuerzo y de la concentración de agente espumante son los mismos para ambas espumas, el lignosulfonato tiene una mayor influencia (intervalo más amplio) sobre la densidad de la espuma fenólica que las partículas de *Pinus radiata*.

En la Figura 4.8 se observa que la densidad aparente presenta tendencias similares en ambas espumas respecto a la variación en el porcentaje de refuerzo y en la concentración de agente espumante. En ambos casos, para una concentración de agente espumante constante, al aumentar el porcentaje de refuerzo hasta un ~6,5 % la densidad de la espuma disminuye y para porcentajes superiores ésta se mantiene constante. Por ejemplo, en el caso de la EFRL para una concentración de agente espumante del 2 % y un porcentaje de lignosulfonato cálcico del 2,5 % la densidad de la espuma es de ~145 kg/m<sup>3</sup> mientras que con un 6,5 % de refuerzo su densidad es de ~130 kg/m<sup>3</sup>, valor que se mantiene prácticamente constante con porcentajes mayores de refuerzo.

Los rellenos y los refuerzos incorporados en espumas poliméricas pueden actuar como agentes nucleantes de las burbujas en los procesos de formulación de estos materiales, favoreciendo su formación (Throne, 1996). Los lignosulfonatos además poseen propiedades surfactantes (Ouyang y col., 2006), por lo que tienen la capacidad de disminuir la tensión superficial de los componentes del sistema, mejorar la compatibilidad de los reactivos y favorecer la nucleación de burbujas en la formulación de las espumas fenólicas (Ashida y Iwasaki, 1995). Todo ello se traduce en que los refuerzos incorporados pueden fomentar la formación de burbujas en el seno del sistema formulado, provocando un incremento de la fase gas en el mismo y, como consecuencia, disminuyendo la densidad de los materiales. El hecho de que el lignosulfonato presente además propiedades surfactantes puede explicar el que este refuerzo tenga una mayor influencia sobre la densidad aparente de la espuma fenólica que las partículas de madera.

La tendencia obtenida se encuentra en línea con las de varios autores. Bénézet y col. (2012) observaron la reducción de la densidad aparente de espumas de almidón cuando incorporaron fibras de origen natural (celulosa y algodón). Así, la incorporación de un 10 % de fibras de celulosa reducía la densidad aparente de 236 a 191 kg/m<sup>3</sup>. Ellos también lo atribuyeron al efecto nucleante de las fibras en el proceso de formulación de los materiales. Park (2004) y Ribeiro da Silva y col. (2013) encontraron una tendencia similar en espumas de poliuretano reforzadas con partículas

---

de madera y de cáscara de arroz calcinadas, respectivamente, lo que achacaron al mismo efecto.

Cuando el valor del porcentaje de refuerzo se fija y se aumenta la concentración de agente espumante, disminuye la densidad de las espumas. Se puede observar en la Figura 4.8 que para un porcentaje de refuerzo del 2,5 % en la EFRP la densidad del material es de  $\sim 140 \text{ kg/m}^3$  para una concentración de agente espumante del 2 % y de  $\sim 110 \text{ kg/m}^3$  cuando se incrementa la concentración hasta el 3 %. La tendencia para el agente espumante se corresponde con la obtenida para la espuma fenólica de referencia, discutida en el epígrafe 4.1.1.

#### 4.2.1.2 Propiedades mecánicas de compresión

En este epígrafe se estudiaron las propiedades mecánicas de las espumas reforzadas para determinar la mejora obtenida al incorporar el lignosulfonato cálcico y las partículas de *Pinus radiata*. En la Tabla 4.10 se presentan los efectos principales del porcentaje de refuerzo (*L* o *P*) y la concentración de agente espumante (*C*), así como los efectos de sus interacciones sobre las propiedades mecánicas de compresión, esto es, el módulo y la tensión máxima de compresión de las espumas EFRL y EFRP.

**Tabla 4.10** Efectos de los factores principales y de sus interacciones y su error sobre las propiedades mecánicas de la EFRL y la EFRP.

	Efecto	Valor $\pm$ Error			
		Módulo		Tensión máxima	
EFRL	<i>L</i>	-5,90032	$\pm$ 0,163911	-0,391621	$\pm$ 0,0255756
	<i>C</i>	-26,9882	$\pm$ 0,163911	-1,3885	$\pm$ 0,0255756
	<i>L</i> <sup>2</sup>	9,38581	$\pm$ 0,195092	0,413778	$\pm$ 0,0304412
	<i>LC</i>	-1,175	$\pm$ 0,231805	0,20425	$\pm$ 0,0361694
	<i>C</i> <sup>2</sup>	16,5309	$\pm$ 0,195092	0,908184	$\pm$ 0,0304412
	Media	9,81666	$\pm$ 0,133832	0,464533	$\pm$ 0,0208824
EFRP	<i>P</i>	-11,5238	$\pm$ 0,304471	-0,485519	$\pm$ 0,0102551
	<i>C</i>	-21,8197	$\pm$ 0,362392	-0,862511	$\pm$ 0,0102551
	<i>P</i> <sup>2</sup>	12,0516	$\pm$ 0,304471	0,375957	$\pm$ 0,012206
	<i>PC</i>	2,9355	$\pm$ 0,430586	0,208	$\pm$ 0,0145029
	<i>C</i> <sup>2</sup>	12,3222	$\pm$ 0,362392	0,49446	$\pm$ 0,012206
	Media	10,1183	$\pm$ 0,248599	0,422667	$\pm$ 0,00837324

Se aplicó un análisis de varianza con un nivel de confianza del 95 % con el fin de determinar los efectos significativos de las propiedades mecánicas de compresión de ambas espumas. En la Tabla 4.11 se presenta el análisis de varianza del módulo y la tensión máxima de compresión de la EFRL. En este caso todos los efectos presentaron un nivel de significancia superior al 95 %.

**Tabla 4.11** Análisis de varianza para las propiedades mecánicas de la EFRL.

	<b>Efecto</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Media de cuadrados</b>	<b>g.l.*</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>Módulo</b>	<i>L</i>	69,6276	69,6276	1	1295,80	0,0008
	<i>C</i>	1456,72	1456,72	1	27110,1	0,0000
	<i>L</i> <sup>2</sup>	99,2781	99,2781	1	1847,61	0,0005
	<i>LC</i>	0,0417181	0,0417181	1	31,89	0,0300
	<i>C</i> <sup>2</sup>	385,792	385,792	1	7179,75	0,0001
	F. Ajuste	100,955	33,6517	3	626,27	0,0016
	Error puro	0,107467	0,0537333	2	-	-
	Total	2033,77	-	10	-	-
<b>Tensión máxima</b>	<i>L</i>	0,306734	0,306734	1	234,47	0,0042
	<i>C</i>	3,85583	3,85583	1	2947,38	0,0003
	<i>L</i> <sup>2</sup>	0,241712	0,241712	1	184,76	0,0054
	<i>LC</i>	0,0417181	0,0417181	1	31,89	0,0300
	<i>C</i> <sup>2</sup>	1,16441	1,16441	1	890,07	0,0011
	F. Ajuste	0,277147	0,0923824	3	70,62	0,0140
	Error puro	0,00261645	0,00130822	2	-	-
	Total	5,6817	-	10	-	-

\*g.l.: Grados de libertad

En la Tabla 4.12 se recoge el análisis de varianza obtenido para el módulo y la tensión máxima de compresión de la EFRP. Al igual que en el caso de las propiedades mecánicas de la EFRL todos los efectos fueron significativos.

**Tabla 4.12** Análisis de varianza para las propiedades mecánicas de la EFRP.

	<b>Efecto</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Media de cuadrados</b>	<b>g.l.*</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>Módulo</b>	<i>P</i>	265,597	265,597	1	1432,5	0,0007
	<i>C</i>	952,195	952,195	1	5135,7	0,0002
	<i>P</i> <sup>2</sup>	205,048	205,048	1	1105,9	0,0009
	<i>PC</i>	8,61716	8,61716	1	46,48	0,0208
	<i>C</i> <sup>2</sup>	214,356	214,356	1	1156,1	0,0009
	F. Ajuste	65,275	21,76	3	117,35	0,0085
	Error puro	0,370809	0,185404	2	-	-
	Total	1616,17	-	10	-	-
<b>Tensión máxima</b>	<i>P</i>	0,471457	0,471457	1	2241,4	0,0004
	<i>C</i>	1,48785	1,48785	1	7073,7	0,0001
	<i>P</i> <sup>2</sup>	0,199545	0,199545	1	948,71	0,0011
	<i>PC</i>	0,043264	0,043264	1	205,69	0,0048
	<i>C</i> <sup>2</sup>	0,34516	0,34516	1	1641,0	0,0006
	F. Ajuste	0,11541	0,0384699	3	182,90	0,0054
	Error puro	0,00042066	0,00021033	2	-	-
	Total	2,54569	-	10	-	-

\*g.l.: Grados de libertad

Las Ecuaciones [4.6] y [4.7] representan, respectivamente, los modelos de ajuste que describen la variación del módulo y la tensión máxima de compresión en función del porcentaje de lignosulfonato cálcico (*L*) y la concentración de agente espumante (*C*) de la EFRL.

### Propiedades mecánicas de compresión de la EFRL

$$E \text{ (MPa)} = 105,884 - 3,84604 \cdot L - 53,9821 \cdot C + 0,342278 \cdot L^2 - 0,167857 \cdot LC + 8,26546 \cdot C^2 \quad [4.6]$$

$R^2 = 95,03 \%$   
Error estándar de la estimación = 0,231805  
Error medio absoluto = 2,61029

$$\sigma_{max} \text{ (MPa)} = 6,10491 - 0,297781 \cdot L - 3,1106 \cdot C + 0,0168889 \cdot L^2 + 0,0291786 \cdot LC + 0,454092 \cdot C^2 \quad [4.7]$$

$R^2 = 95,08 \%$   
Error estándar de la estimación = 0,0361694  
Error medio absoluto = 0,127033

A continuación se indican los modelos de ajuste que describen la variación del módulo y la tensión máxima de compresión de la EFRP en función del porcentaje partículas de *Pinus radiata* ( $P$ ) y la concentración de agente espumante ( $C$ ) (Ecuaciones [4.8] y [4.9]).

### Propiedades mecánicas de compresión de la EFRP

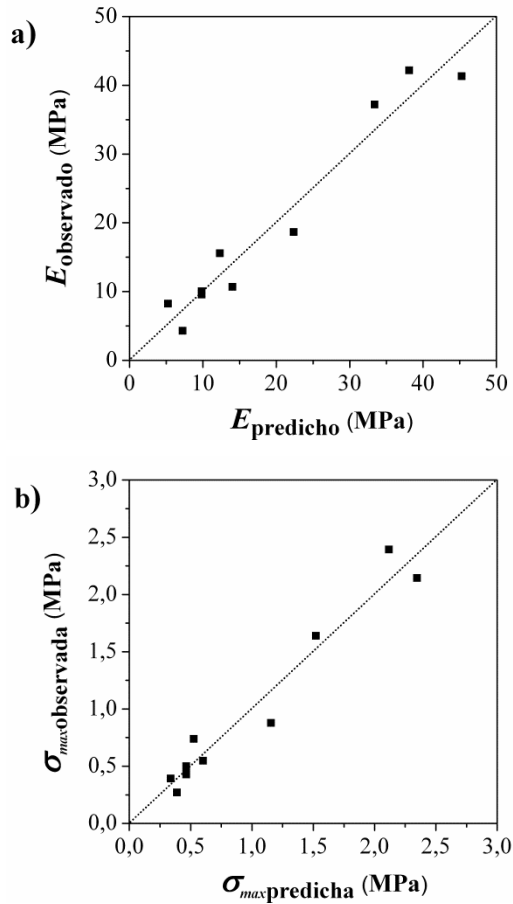
$$E \text{ (MPa)} = 101,671 - 7,61369 \cdot P - 43,8121 \cdot C + 0,4919041 \cdot P^2 + 0,419357 \cdot PC + 6,1611 \cdot C^2 \quad [4.8]$$

$R^2 = 95,94 \%$   
Error estándar de la estimación = 0,430586  
Error medio absoluto = 1,83595

$$\sigma_{max} \text{ (MPa)} = 4,14785 - 0,2970981 \cdot P - 1,815981 \cdot C + 0,01534521 \cdot P^2 + 0,02971431 \cdot PC + 0,247231 \cdot C^2 \quad [4.9]$$

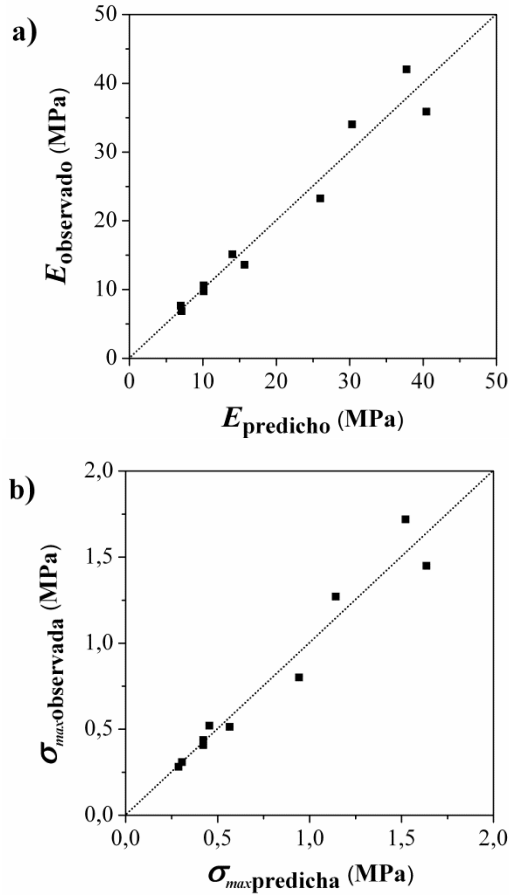
$R^2 = 95,45 \%$   
Error estándar de la estimación = 0,0145029  
Error medio absoluto = 0,0731216

En la Figura 4.9 se representan los valores de módulo y de tensión máxima de compresión observados experimentalmente frente a los predichos por los modelos para la espuma EFRL (Ecuaciones [4.6] y [4.7]).



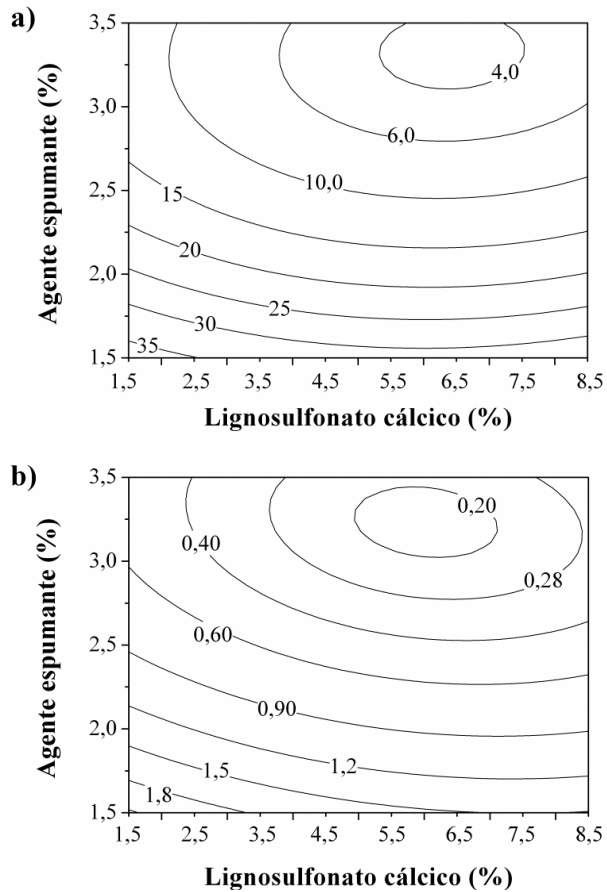
**Figura 4.9** Valores observados frente a predichos para a) módulo y b) tensión máxima de la EFRL.

Los valores predichos por los modelos para las propiedades mecánicas de compresión de la EFRL se aproximan bastante a la diagonal (error cero). En la Figura 4.10 se representan los valores predichos frente a los valores observados para las propiedades mecánicas de la espuma EFRP.



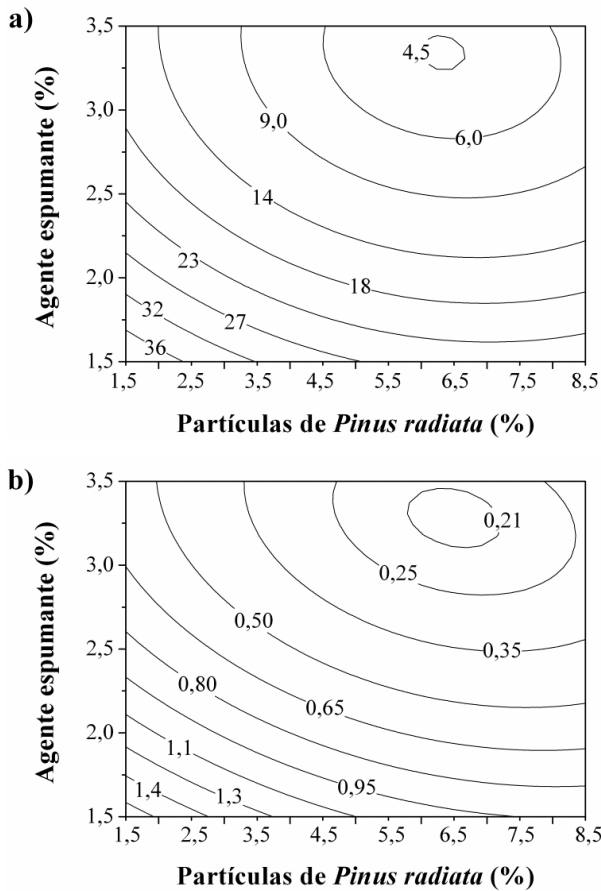
**Figura 4.10** Valores observados frente a predichos para a) módulo y b) tensión máxima de la EFRP.

Como se aprecia en la Figura 4.10, en el caso de la EFRP, los valores predichos por los modelos para el módulo y la tensión máxima de compresión también se encuentran bastante próximos a la diagonal (error cero). En la Figura 4.11 se muestran los mapas de contorno de las propiedades mecánicas de la EFRL, obtenidos a partir de los modelos descritos por las Ecuaciones [4.6] y [4.7].



**Figura 4.11** Mapas de contorno para a) módulo (MPa) y b) tensión máxima (MPa) de la EFRL.

En la Figura 4.12 se muestran los mapas de contorno de las propiedades mecánicas de la espuma EFRP, obtenidos a partir de los modelos descritos por las Ecuaciones [4.8] y [4.9].



**Figura 4.12** Mapas de contorno para a) módulo (MPa) y b) tensión máxima (MPa) de la EFRP.

Los intervalos de valores de los módulos de compresión de la EFRP y la EFRP son 3,61-38,13 y 4,46-40,44 MPa, respectivamente. En el caso de la tensión máxima de compresión los valores están comprendidos entre 0,182-2,12 MPa (EFRL) y 0,203-1,63 MPa (EFRP). Teniendo en cuenta que los intervalos de densidad obtenidos para las espumas es de 80,0-195,2 kg/m<sup>3</sup> (EFRL) y de 89,7-172,7 kg/m<sup>3</sup> (EFRP), se puede decir que en líneas generales el módulo de elasticidad de ambas espumas reforzadas es similar, mientras que la tensión máxima de la EFRL es ligeramente superior a la de la EFRP.

En la Figura 4.11 se aprecia que el módulo y la tensión máxima de la EFRL presentan tendencias parecidas respecto al porcentaje de lignosulfonato cálcico y a la concentración de agente espumante. Conforme disminuye el porcentaje de refuerzo por debajo del 6,5 % para cualquier concentración de agente espumante aumentan las propiedades mecánicas del material, tendencia que se invierte si se opera con porcentajes de refuerzo superiores al 6,5 %. Por ejemplo, para una concentración de agente espumante del 3 % y un porcentaje de refuerzo del 2,5 %, el módulo y la tensión son ~9,5 y 0,45 MPa, respectivamente. A la misma concentración de agente espumante y un 6,5 % de lignosulfonato cálcico el módulo y la tensión son ~4,5 y 0,21 MPa, mientras que para un porcentaje de refuerzo del 8,5 % estas propiedades presentan un valor de ~6 y 0,30 MPa, respectivamente. El lignosulfonato endurece el material al que se incorpora, incrementando su resistencia mecánica (Cazacu y col., 2004). Sin embargo, en el mapa de contorno de la Figura 4.11 solamente se aprecia un aumento en el módulo y la tensión máxima a porcentajes superiores al 6,5 %. La reducción en las propiedades mecánicas a porcentajes de lignosulfonato  $\leq 6,5$  % se debe a la disminución de la densidad aparente de la espuma, discutida en el epígrafe 4.2.1.1. A porcentajes superiores, la densidad del material es prácticamente constante de modo que el efecto reforzante del lignosulfonato no queda eclipsado por la disminución en la densidad y el módulo y la tensión máxima de la espuma aumentan.

Numerosos autores han observado un incremento en las propiedades mecánicas de diferentes materiales poliméricos con la incorporación de ligninas como refuerzo. Cazacu y col. (2004) obtuvieron mejoras en la tensión máxima de tracción en una mezcla de polipropileno y polietileno con la incorporación de un 5 % de lignosulfonato, mientras que Ciobanu y col. (2004); Luo y col. (2013) observaron un incremento en las propiedades mecánicas de compresión y flexión de una espuma de poliuretano basada en aceite de soja con la incorporación de un 5 y un 10 % de lignina.

Como se observa en la Figura 4.12, el módulo y la tensión máxima de compresión de la EFRP presentan tendencias similares entre sí y a su vez, semejantes a las de las propiedades mecánicas de la EFRL. Sin embargo, en este caso, la disminución en las

---

propiedades mecánicas de la EFRP conforme se incrementa el porcentaje de refuerzo hasta al ~6,5 % tiene lugar de forma más acusada que con su densidad aparente (Figura 4.8). Dicho de otra forma, al aumentar el porcentaje de refuerzo en el material disminuyen sus propiedades mecánicas.

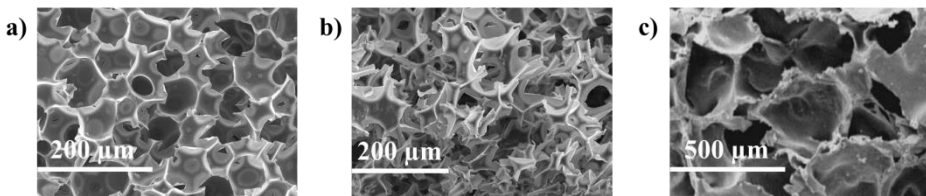
Cabía esperar un incremento en las propiedades mecánicas de la espuma al aumentar el porcentaje de partículas de madera incorporado, ya que la madera contiene celulosa, la cual aporta resistencia mecánica a los materiales poliméricos (Mohanty y col., 2005). Asimismo, como se comprobará posteriormente mediante SEM, la adhesión de las partículas de madera a la matriz fenólica es buena debido a la naturaleza hidrófila de ambos componentes, lo que favorece las propiedades mecánicas del material compuesto (Soykeabkaew y col., 2004; Jawaid y Abdul Khalil, 2011)..

La tendencia obtenida se debe al deterioro de la estructura de la espuma con la incorporación de las partículas de madera. Park (2004) señala que las partículas de madera pueden interferir en la etapa de crecimiento de las burbujas de la espuma provocando la rotura de sus celdas, lo que reduce la resistencia mecánica del material. Ribeiro da Silva y col. (2013) observaron una disminución en las propiedades mecánicas de una espuma de poliuretano reforzado con partículas de cáscara de arroz calcinadas y lo atribuyeron a la alteración de la disposición de las celdas en la estructura del material producida por la presencia de las partículas. Así, la tendencia obtenida para la EFRP, se debe en parte a la rotura de las celdas del material, a la vez que a una peor disposición de las éstas en su estructura.

Asimismo, en la Figura 4.12 se puede ver que con porcentajes de refuerzo superiores al ~6,5 % y concentraciones de agente espumante superiores al 2,5 % se produce un incremento de las propiedades mecánicas de la espuma, lo que se debe al colapso del material (Figura 4.13). A elevados porcentajes de refuerzo y concentraciones de agente espumante, la EFRP muestra una densidad aparente muy baja, lo que implica que sus bordes y paredes sean muy finos. Además, la presencia de un alto contenido de partículas de madera puede deteriorar su estructura. De este modo,

el material no es capaz de mantener su forma celular y colapsa, lo que da lugar a un incremento en sus propiedades mecánicas (Gibson y Ashby, 1997).

En la Figura 4.13a se muestra una imagen obtenida por SEM de la espuma EF formulada a las condiciones de operación óptimas (820 rpm y 3 % de agente espumante) cuya estructura no está colapsada. En la Figura 4.13b se presenta la espuma EFRP formulada con un porcentaje de refuerzo del 8,5 % y una concentración de agente espumante del 3,5 % (experimento 3; Tabla 3.4), condiciones de operación en las que tiene lugar un incremento de sus propiedades mecánicas. Además, se presenta un ejemplo de una espuma epoxi cuya estructura se encuentra colapsada por adición de un 4 % de agente espumante siloxano (Figura 4.13c).



**Figura 4.13** a) EF de referencia ( $A = 820$  rpm;  $C = 3\%$ ); b) EFRP ( $P = 8,5\%$ ;  $C = 3,5\%$ ); c) espuma epoxi colapsada (Alonso y col., 2006b).

Se observa cómo las celdas de la EF son esféricas y uniformes, mientras que las de la EFRP están completamente deformadas al igual que ocurre en el caso de la espuma epoxi. Ello demuestra el hecho de que la espuma EFRP formulada a estas condiciones de operación está colapsada y por tanto justifica la tendencia obtenida para las propiedades mecánicas.

En cuanto al agente espumante, al aumentar su concentración para un porcentaje de refuerzo constante, las propiedades mecánicas de ambos materiales disminuyen. En el caso de la EFRL para un porcentaje de refuerzo del 2,5 % de partículas de lignosulfonato cálcico y una concentración de agente espumante del 2 %, el módulo y la tensión máxima de compresión son  $\sim 23$  y  $1,2$  MPa, respectivamente, mientras que para una concentración del 3 % estos valores bajan hasta  $\sim 9,5$  y  $0,45$  MPa,

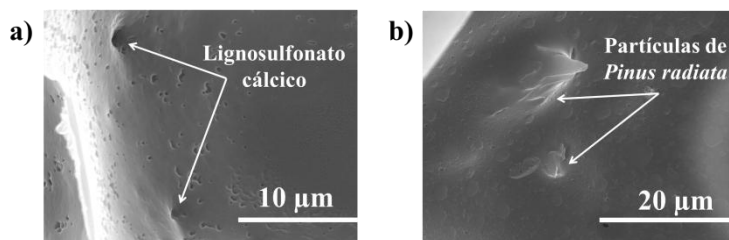
---

respectivamente. La tendencia para el agente espumante coincide con la obtenida para la espuma fenólica sin reforzar, discutida en el epígrafe 4.1.2.

Una vez se dispone de los modelos para la densidad y las propiedades mecánicas, ya se pueden comparar los módulos y las tensiones máximas de compresión de las espumas reforzadas con distintos porcentajes de lignosulfonato cálcico o de partículas de *Pinus radiata* para una misma densidad. Así, se podrá determinar el porcentaje de refuerzo que proporciona las mejores propiedades mecánicas para cada espuma.

#### 4.2.1.3 Morfología

La morfología de las espumas fenólicas reforzadas se estudió mediante SEM con el fin de analizar la adhesión de los refuerzos incorporados a la matriz y determinar la influencia del porcentaje de refuerzo y la concentración de agente espumante sobre la distribución del tamaño de celda de estos materiales. En la Figura 4.14 se muestran las imágenes SEM de los dos tipos de las espumas fenólicas, reforzadas con un 9,95 % de refuerzo y formuladas con un 2,5 % de agente espumante.



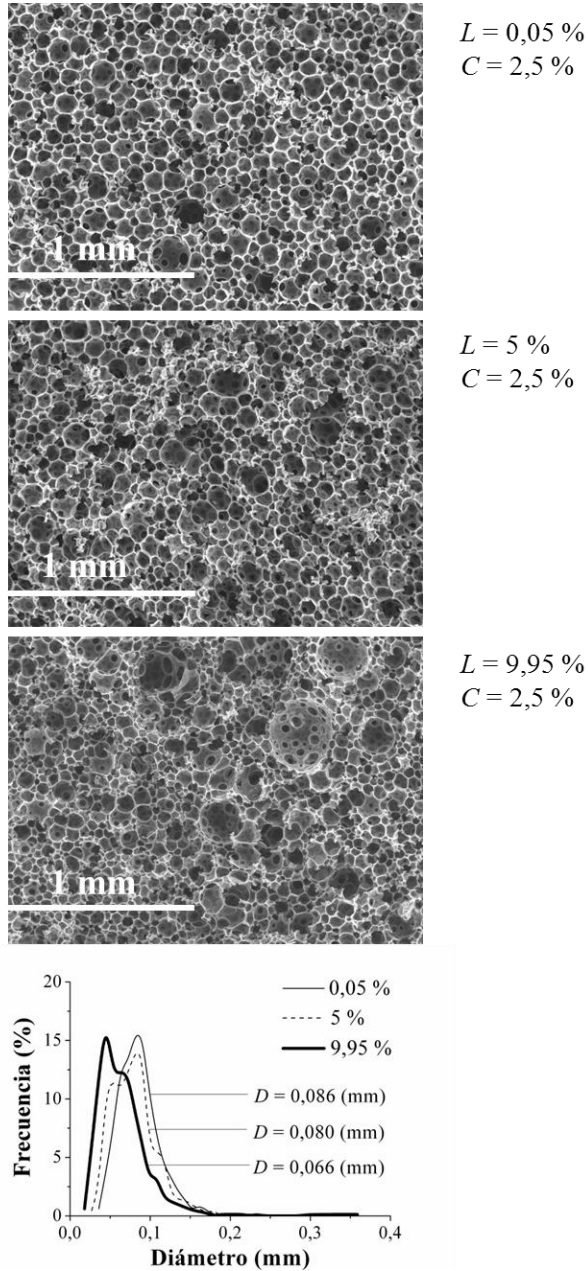
**Figura 4.14** Partículas de a) lignosulfonato cálcico y b) *Pinus radiata* en los bordes de las celdas de espumas reforzadas ( $L, P = 9,95 \%$ ;  $B = 2,5 \%$ ).

Del análisis de la Figura 4.14 se desprende que tanto el lignosulfonato cálcico como las partículas de *Pinus radiata* se localizan dentro de los bordes de las celdas de las espumas. Asimismo, se observa una buena adhesión entre los refuerzos y la matriz fenólica, lo que se debe a la naturaleza hidrófila de ambos componentes. El lignosulfonato contiene grupos hidrófilos e hidrófobos, de manera que queda unido a la matriz de la espuma por la parte hidrofílica (Ouyang y col., 2006). Los refuerzos

lignocelulósicos, como es el caso de las partículas de madera, son de naturaleza hidrofílica (Morandim-Giannetti y col., 2012). Una buena adhesión entre la matriz y los refuerzos incorporados proporciona una mayor resistencia mecánica al material compuesto (Soykeabkaew y col., 2004; Jawaid y Abdul Khalil, 2011).

Soykeabkaew y col. (2004) observaron también una buena adhesión entre fibras de celulosa, de naturaleza hidrofílica, y la matriz de una espuma higroscópica de almidón. Sin embargo, cuando se incorporan refuerzos hidrófilos en polímeros termoestables que no contienen grupos polares la interacción entre ambos componentes no suele ser buena, por lo que en muchos casos se modifican los refuerzos para mejorar dicha interacción (Albano y col., 2001; Oksman y col., 2002).

En las Figuras 4.15 y 4.16 se muestran las imágenes SEM y las correspondientes distribuciones de tamaños de celda obtenidas para las EFRL y las EFRP, las cuales se han formulado con un porcentaje de refuerzo de 0,05, 5 y 9,95 %, respectivamente, manteniendo en ambos casos una concentración de agente espumante del 2,5 % (experimentos 7, 1 y 4; Tabla 3.4).



**Figura 4.15** SEM y distribuciones de tamaño de celda de la EFRL (experimentos 7, 1 y 4).

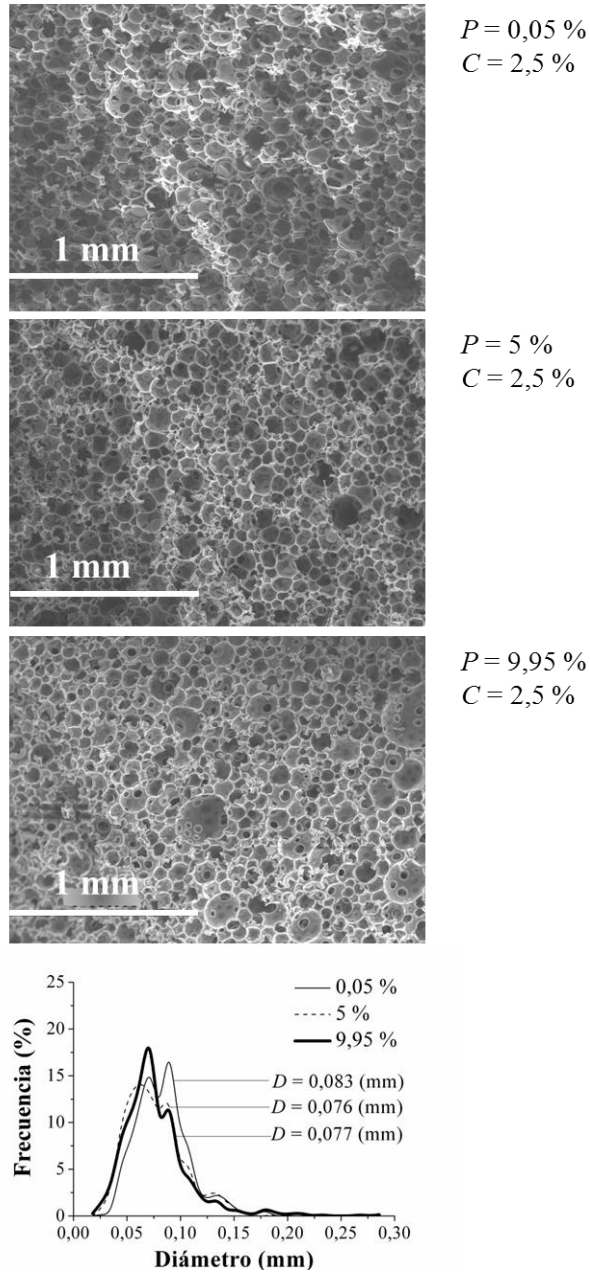


Figura 4.16 SEM y distribuciones de tamaño de celda de la EFRP (experimentos 7, 1 y 4).

---

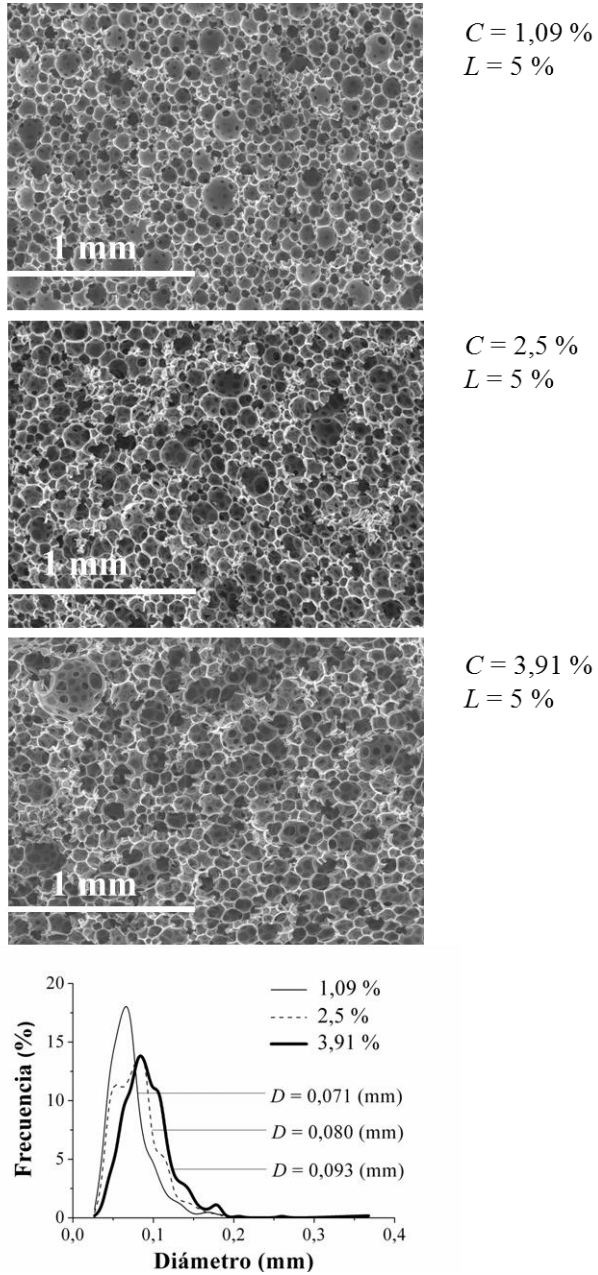
Al aumentar el porcentaje de lignosulfonato incorporado a la espuma fenólica el diámetro medio de celda disminuye (Figura 4.15). La espuma EFRL reforzada con un 0,05 % de lignosulfonato presenta un diámetro medio de celda de 0,086, mientras que la EFRL reforzada con un 9,95 % de lignosulfonato bajó su diámetro medio de celda hasta los 0,066 mm. Al aumentar el porcentaje de partículas de *Pinus radiata* de 0,05 a 5 %, el diámetro medio de celda disminuye de 0,083 a 0,076 mm, valor que se mantiene prácticamente constante al aumentar este porcentaje hasta el 9,95 % (Figura 4.16). Por un lado, como se comentó en el epígrafe 4.2.1.1, ambos refuerzos actúan como agentes de nucleación en el sistema de formulación, promoviendo la formación de burbujas y por tanto, dando lugar a materiales con un mayor número de celdas y de menor tamaño. Por otro lado, la adición de los refuerzos produce un incremento en la viscosidad del sistema formulado, lo que dificulta el crecimiento de las celdas (Ribeiro da Silva y col., 2013).

Asimismo, los lignosulfonatos presentan propiedades surfactantes, por lo que reducen la tensión superficial del sistema de formulación de las espumas, favoreciendo la formación de burbujas de menor tamaño, más estables (Okoroafor y Frisch, 1995; Saunders y Klempner, 2004). Este hecho explica que el porcentaje de refuerzo tenga un mayor efecto sobre el tamaño de celda con la incorporación del lignosulfonato que con las partículas de *Pinus radiata*.

Otros autores obtuvieron tendencias similares al incorporar refuerzos en espumas poliméricas. Rodrigue y col. (2006) observaron que al incrementar el porcentaje de partículas de madera incorporado a una espuma de polietileno de baja densidad disminuía el tamaño de sus celdas. La espuma de poliuretano presentaba un diámetro medio de celda de 0,221 mm y al incorporarse un 5 % de partículas de madera de tamaño comprendido entre 104 y 125  $\mu\text{m}$ , el diámetro de celda de la espuma se reducía a 0,084 mm, lo que atribuyeron al efecto nucleante de las partículas. Neagu y col. (2009) encontraron un comportamiento similar en una espuma de ácido poliláctico y lo achacaron al mismo efecto. Desai y col. (2010) observaron que al incorporar fibras de vidrio y de aramida en espumas fenólicas el tamaño de celda de los materiales

disminuía debido al incremento de la nucleación de las burbujas y a la inhibición de su crecimiento. Luo y col. (2013) obtuvieron una reducción en el tamaño de celda de una espuma de poliuretano reforzada con partículas de lignina, lo que atribuyeron a la limitación del crecimiento de las celdas provocada por un incremento de la viscosidad del sistema con la incorporación del refuerzo. Ribeiro da Silva y col. (2013) observaron el mismo comportamiento en una espuma de poliuretano reforzada con partículas de cáscara de arroz debido al efecto nucleante de las partículas y a la disminución de la viscosidad del sistema formulado con este refuerzo.

En las Figuras 4.16 y 4.17 se muestran las imágenes SEM y sus correspondientes distribuciones de tamaños de celda de las espumas EFRL y EFRP, las cuales se formularon con un 1,09, 2,5 y 3,91 % de agente espumante y un 5 % de refuerzo (experimentos 11, 1 y 5; Tabla 3.4). Al aumentar la concentración de agente espumante, los diámetros medios de las celdas de las espumas ERFL y ERFPP aumentan para el mismo porcentaje de refuerzo (Figuras 4.16 y 4.17). Para una concentración de agente espumante del 1,09 % el diámetro medio de celda de la EFRL es de 0,071 mm, mientras que para una concentración de 3,91 % su valor sube hasta los 0,093 mm. En el caso de la espuma EFRP, para los mismos porcentajes de refuerzo, el diámetro medio de celda aumenta de 0,060 a 0,086 mm. Esta tendencia es consistente con la observada para la espuma fenólica sin reforzar, discutida en el epígrafe 4.1.3.



**Figura 4.17** SEM y distribuciones de tamaño de celda de la EFRL (experimentos 11, 1 y 5).

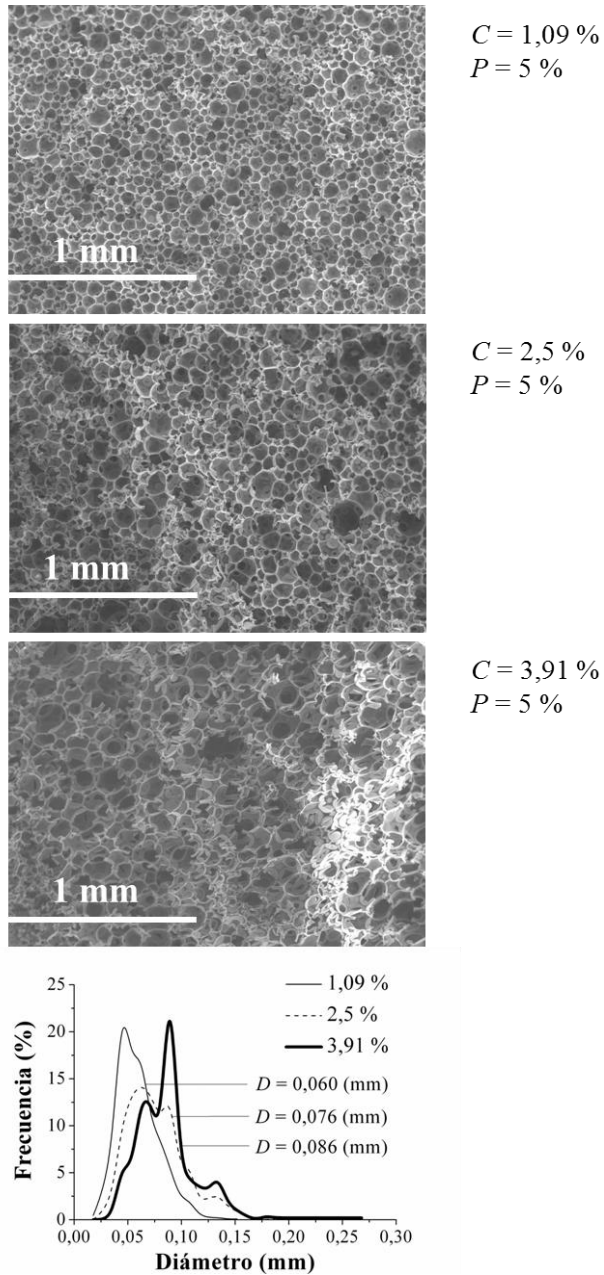


Figura 4.18 SEM y distribuciones de tamaño de celda de la EFRP (experimentos 11, 1 y 5).

---

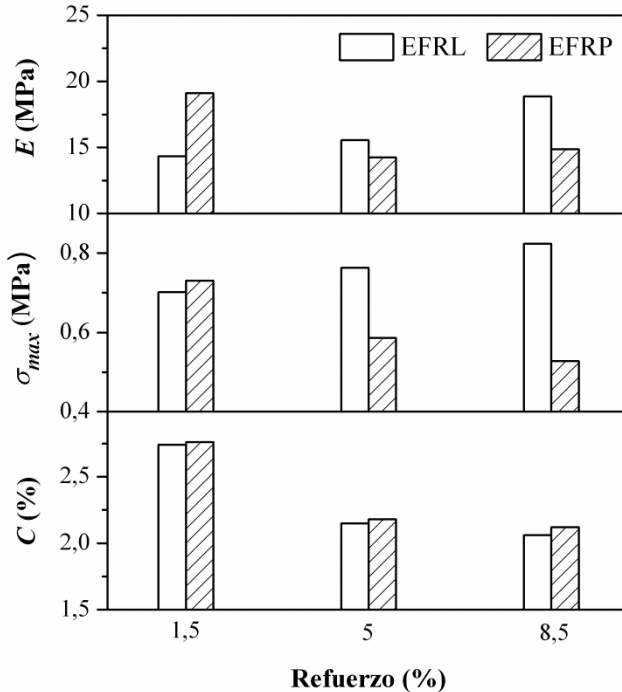
#### 4.2.2 Determinación de los porcentajes de refuerzo óptimos

Una vez estudiada la influencia de los refuerzos sobre las propiedades y la morfología de las espumas fenólicas reforzadas se determinaron los porcentajes de lignosulfonato cálcico o partículas de *Pinus radiata* que permiten obtener las mejores propiedades mecánicas en los materiales. Como se comentó en el epígrafe 4.1.4, la espuma fenólica seleccionada para la aplicación considerada ha de presentar una densidad aparente de  $120 \text{ kg/m}^3$ . Por lo tanto, fijando esta densidad y con los modelos obtenidos (Ecuaciones [4.4]-[4.9]) se pueden determinar las propiedades mecánicas de las espumas reforzadas y la concentración de agente espumante empleada en su formulación para distintos porcentajes de refuerzo.

En la Figura 4.19 se muestran los valores de las propiedades mecánicas predichas por los modelos para espumas de densidad  $120 \text{ kg/m}^3$  reforzadas con 1,5, 5 y 8,5 % de lignosulfonato cálcico o de partículas de *Pinus radiata*. Además, se establecen las correspondientes concentraciones de agente espumante requeridas para la formulación de dichas espumas.

Las propiedades mecánicas de la EFRL se ven favorecidas al aumentar el porcentaje de refuerzo incorporado al material (Figura 4.19). Así pues, el porcentaje de refuerzo óptimo para esta espuma es del 8,5 %. La tendencia encontrada está en línea con la obtenida por Luo y col. (2013), que estudiaron la incorporación de lignina en una espuma de poliuretano basada en aceite de soja de una densidad de  $62\text{-}86 \text{ kg/m}^3$ . Al incrementar el porcentaje de lignina incorporado hasta un 10 %, las propiedades mecánicas de compresión aumentaban. El módulo de compresión de la espuma sin reforzar era de 6,76 MPa mientras que con un 5 % y un 10 % de refuerzo se alcanzaba un valor de 9,19 y 11,66 MPa, respectivamente. En el caso de la tensión máxima, su valor pasaba de 0,39 MPa para la espuma sin reforzar a 0,40 y 0,46 MPa para las espumas reforzadas con un 5 % y un 10 %, respectivamente. A porcentajes de refuerzo superiores al 10 % las propiedades mecánicas de la espuma disminuían, lo que

atribuyeron a una disminución en la cristalización del polímero por la presencia de elevados contenidos de lignina.



**Figura 4.19** Propiedades mecánicas ( $E$ ,  $\sigma_{max}$ ) y concentración de agente espumante ( $C$ ) para las EFRL y EFRP formuladas a distintos porcentajes de refuerzo ( $120 \text{ kg/m}^3$ ).

Boonprasertpoh y col. (2010) observaron que al aumentar el porcentaje de lignina kraft en una espuma de polietileno se incrementaba la resistencia mecánica del material, obteniéndose las mejores propiedades mecánicas de compresión a un porcentaje de refuerzo del 10 %. Ello se debía a que la espuma reforzada con ese porcentaje de lignina mostraba la mejor disposición de las celdas en la estructura del material, lo que daba lugar a una mejor distribución de las cargas durante la compresión de la espuma. Los porcentajes óptimos de lignina como refuerzo en materiales poliméricos suelen encontrarse por debajo del 10-12 %, ya que a mayores porcentajes las macromoléculas de lignina se asocian entre sí en lugar de interactuar con la matriz (Cui y col., 2008).

---

En el caso de la EFRP, se observa que el porcentaje de refuerzo que proporciona las mejores propiedades mecánicas en el material es el mínimo incorporado, 1,5 %. Cuando se incrementa el porcentaje de refuerzo hasta un 5 % las propiedades mecánicas del material disminuyen considerablemente, mientras que al pasar a un 8,5 % de refuerzo se mantienen prácticamente constantes. La tendencia obtenida es análoga a la observada por Ribeiro da Silva y col. (2013) en espumas de poliuretano de  $\sim 80 \text{ kg/m}^3$ , en este caso con la incorporación de partículas de cáscara de arroz calcinadas. Al incorporar un 1 % de este refuerzo, las propiedades mecánicas de compresión del material aumentaban ligeramente y a porcentajes superiores éstas disminuían. El módulo y la tensión máxima de la espuma de referencia eran de 76,9 y 3,5 kPa, respectivamente, mientras que con la incorporación de un 1 % de partículas de cáscara de arroz su valor aumentaba a 81,8 y 3,7 MPa, respectivamente. Al incrementar el porcentaje de refuerzo al 2 %, el valor del módulo y de la tensión se reducían a 66,2 y 2,98 MPa, respectivamente. Este comportamiento lo atribuyeron a que una pequeña adición de partículas no perturbaba el sistema, comportándose de forma similar al material sin reforzar; a mayores porcentajes, las partículas alteran la disposición de las celdas en la estructura de la espuma causando una disminución en sus propiedades mecánicas.

Los modelos obtenidos no sólo permiten determinar el porcentaje de refuerzo óptimo incorporado en el material sino que además se puede establecer el porcentaje de agente espumante necesario para formular una espuma con una densidad y un porcentaje de refuerzo dados. Como se aprecia en la Figura 4.19, la concentración de agente espumante requerida para la formulación de espumas reforzadas de igual densidad disminuye con el porcentaje de refuerzo incorporado. Este hecho es debido a que ambos refuerzos provocan una disminución en la densidad aparente de las espumas, así, la cantidad de agente espumante para espumar el material hasta alcanzar un determinado valor de densidad es menor cuanto mayor es su porcentaje de refuerzo. En la Tabla 4.13 se presentan los porcentajes de refuerzo óptimos de las espumas reforzadas así como la concentración de agente espumante requerida para su formulación con una densidad de  $120 \text{ kg/m}^3$ .

**Tabla 4.13** Porcentaje de refuerzo y concentración de espumante empleadas en la formulación de las EFRL y EFRP óptimas ( $\rho = 120 \text{ kg/m}^3$ ).

	<b>EFRL</b>	<b>EFRP</b>
<b>Porcentaje de refuerzo (%)</b>	8,5	1,5
<b>Agente espumante (%)</b>	2,1	2,8

Una vez determinados los porcentajes de refuerzo óptimos de las espumas, se validaron los modelos mediante la comparación entre los valores experimentales de sus propiedades y los predichos por los modelos (Tabla 4.14).

**Tabla 4.14** Validación de los modelos establecidos para las propiedades de las EFRL y EFRP.

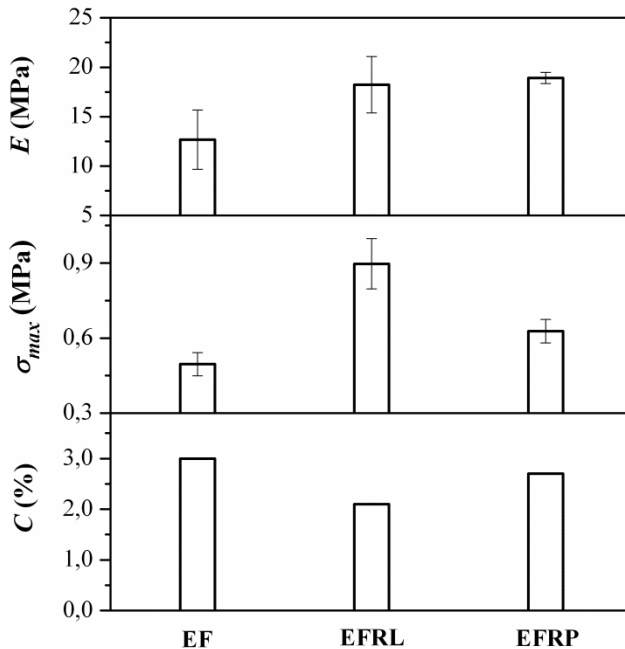
		$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$	$E \text{ (MPa)}$	$\sigma_{max} \text{ (MPa)}$
<b>EFRL</b> <b>(8,5 %)</b>	<b>Predicho</b>	120	18,86	0,824
	<b>Experimental</b>	$110,4 \pm 4,5$	$18,23 \pm 2,86$	$0,897 \pm 0,100$
<b>EFRP</b> <b>(1,5 %)</b>	<b>Predicho</b>	120	19,10	0,731
	<b>Experimental</b>	$115,1 \pm 9,4$	$18,92 \pm 0,56$	$0,628 \pm 0,047$

En el caso de la EFRL, la diferencia entre el valor predicho y el valor obtenido experimentalmente para el módulo de compresión es inferior al 5 %, mientras que para la densidad aparente y la tensión máxima de compresión las desviaciones se encuentran por debajo del 10 % (Tabla 4.14). En el caso de la EFRP, la diferencia entre los valores predichos y experimentales para la densidad aparente y el módulo de compresión son inferiores al 5 % y para la tensión máxima de compresión al 15 %. Así, se puede afirmar que los modelos estadísticos de las propiedades de las espumas reforzadas son válidos para predecir el comportamiento mecánico de ambos materiales.

---

### 4.2.3 Aportación de los refuerzos a las propiedades mecánicas de las espumas

Una vez estudiada la formulación de la espuma fenólica y de las espumas fenólicas reforzadas se evaluaron las mejoras obtenidas en las propiedades mecánicas de las espumas reforzadas respecto a la de referencia, sin refuerzo. En la Figura 4.20 se muestran las propiedades mecánicas y las concentraciones de agente espumante empleadas en la formulación de la EF, la EFRL con un 8,5 % de lignosulfonato cálcico y la EFRP con un 1,5 de partículas de *Pinus radiata*, materiales que presentaban las mejores propiedades mecánicas.



**Figura 4.20** Propiedades mecánicas y concentración de espumante empleada en la formulación de las espumas óptimas ( $\rho = 120 \text{ kg/m}^3$ ).

El módulo de compresión de la EFRL y de la EFRP óptimas presentan un valor de 18,23 y 18,92 MPa, respectivamente, mientras que el módulo de la EF es de 12,67 MPa. Por tanto, el módulo de compresión de las EFRL y la EFRP óptimas es un 44 y

un 49 % superior, respectivamente, al valor del módulo de compresión de la EF, espuma de referencia. En el caso de la tensión máxima de compresión, los valores obtenidos para las espumas EFRL y EFRP óptimas son 0,897 y 0,628 MPa, respectivamente, mientras que para la EF es de 0,496 MPa. Así, la tensión máxima de las espumas EFRL y EFRP óptimas, representan un incremento de la misma respecto a los valores obtenidos para EF del 81 % y 27 %, respectivamente. Por tanto, la mejora en el módulo de compresión para ambas espumas es similar, mientras que para la tensión máxima es mayor en el caso de la EFRL.

En cuanto al agente espumante, mientras que para formular la EF con una densidad de  $120 \text{ kg/m}^3$  se requiere un 3 % de agente espumante, sólo son necesarios un 2,1 y un 2,8 % para formular las EFRL y EFRP óptimas, respectivamente. Por lo tanto, la concentración de agente espumante requerida para la preparación de las espumas se reduce en un 30 % en el caso de la EFRL y en un 7 % en el caso de la EFRP, respecto a la empleada para preparar la espuma de referencia EF.

La disminución del consumo de esta sustancia en la formulación de las espumas además de suponer un menor coste asociado a la materia prima, implicaría una disminución de los costes de almacenamiento, una mayor seguridad en el proceso de fabricación y un menor impacto medioambiental. El n-pentano usado como agente espumante en la formulación de estas espumas es altamente inflamable, presenta riesgo de explosión, pudiendo formar mezclas explosivas con el aire, y es un compuesto orgánico volátil, por lo que debe ser almacenado en condiciones especiales (Riahi y col., 2007). Cuando se incorporan refuerzos sintéticos como la fibra de vidrio, generalmente, la densidad de estas espumas aumenta. Desai y col. (2008b) obtuvieron una espuma fenólica reforzada con un 1 % de fibra de vidrio empleando una concentración de agente espumante (n-pentano) del 2,5 %, que mostraba una densidad de  $93 \text{ kg/m}^3$ . Al incrementar el porcentaje de fibra de vidrio a un 5 %, empleando la misma concentración de agente espumante, la densidad del material ascendía a  $243 \text{ kg/m}^3$ . Ello se puede atribuir a que las fibras de vidrio presentan una densidad en torno a  $2.600 \text{ kg/m}^3$ , el doble de la densidad que muestra un material fenólico sin espumar,

---

1.200 kg/m<sup>3</sup> (Shutov, 2004; Vallejos, 2006). Por lo tanto, para incorporar fibra de vidrio en la espuma manteniendo su densidad se debe incrementar la concentración de agente espumante empleada en su formulación.

En la Tabla 4.15 se recogen las propiedades obtenidas en este trabajo junto con aquellas determinadas por otros autores para distintas espumas poliméricas reforzadas. Asimismo, se presentan los porcentajes de cambio de dichas propiedades con la incorporación del refuerzo tomando como referencia la espuma fenólica sin reforzar del correspondiente estudio, para la cual dicho porcentaje toma un valor del 100%.

En el caso de las espumas fenólicas reforzadas con fibras de origen sintético, Shen y Nutt (2003) obtuvieron valores de módulo y tensión un 97 y un 45 % superiores, respectivamente, a los valores de la espuma sin reforzar de dicho estudio cuando incorporaron un 10 % de fibras de vidrio. Desai y col. (2008a) reforzaron una espuma fenólica con un 5 % de fibra de vidrio modificada con silano y el módulo y la tensión máxima de compresión se incrementaron un 129 y un 275 %, respectivamente, en relación a los valores de la espuma sin reforzar. En el caso de las fibras de aramida, Shen y Nutt (2003) y Desai y col. (2008a) incorporaron un 5 % de estas fibras. En ambos estudios se obtuvo una ligera mejora en la tensión máxima del material. Sin embargo, observaron una disminución en el módulo de compresión. Por lo tanto, en términos generales la mejora obtenida en las propiedades mecánicas con la incorporación de lignosulfonato cálcico y partículas de *Pinus radiata* es menor que la obtenida por estos autores cuando se incorporan fibras de vidrio a espumas fenólicas, pero mayor que con la incorporación de fibras de aramida.

Tabla 4.15 Propiedades mecánicas y densidad aparente de espumas poliméricas reforzadas.

Fuente	Espuma	Reforzo (%)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	E (MPa)	$\sigma_{max}$ (Mpa)
Trabajo experimental	Fenólica	Sin reforzar	0	12,7 [100]	0,50 [100]
		Lignosulfonato cálcico	8,5	~120 [144]	0,90 [181]
		Partículas de <i>Pinus radiata</i>	1,5	18,9 [149]	0,63 [127]
Desai y col. (2008a)	Fenólica	Sin reforzar	0	37,2 [100]	0,92 [100]
		Fibras de aramida	5	~200 [94]	1,25 [136]
		Fibras de vidrio <sup>a</sup>	5	85,2 [229]	3,45 [375]
Shen y Nutt (2003)	Fenólica	Sin reforzar	0	31,8 [100]	0,76 [100]
		Fibras de aramida	5	29,1 [91]	0,90 [118]
		Fibras de vidrio	10	80 [97]	0,71 [93]
Luo y col. (2013)	Poliuretano	Sin reforzar	0	6,76 [100]	0,39 [100]
		Lignina	10	~70 [172]	0,46 [118]
		Sin reforzar	0	11,0 [100]	0,50 [100]
Strawdery col. (2010)	Poliuretano	Partículas de madera dura	2,5 <sup>b</sup>	12,0 [109]	0,83 [167]
			2,5 <sup>c</sup>	16,0 [145]	0,63 [128]
Kuranasky Prociak (2012)	Poliuretano	Sin reforzar	0	-	0,22 [100]
		Fibras de lino	5	~40	0,24 [111]
			10	-	0,21 [95]

[ ] Cambios referidos a las espumas fenólicas sin reforzar del estudio considerado (%).

<sup>a</sup>Silano como agente de acoplamiento; <sup>b</sup>Tamaño de partícula: 75-210  $\mu\text{m}$ ; <sup>c</sup>Tamaño de partícula: 125-250  $\mu\text{m}$ .

---

En relación con otras espumas poliméricas con refuerzos de origen natural, Luo y col. (2013) obtuvieron mejoras en el módulo y la tensión máxima del material de un 72 y un 18 %, respectivamente, cuando incorporaron un 10 % de lignina procedente de la producción de etanol en una espuma de poliuretano basado en aceite de soja. La mejora en el módulo de la espuma obtenida por Luo y col. (2013) es superior a la de la EFRL. Sin embargo, el incremento obtenido en la tensión máxima es inferior que en el caso de la espuma del presente trabajo experimental. Strawder y col. (2010) obtuvieron un incremento en el módulo y en la tensión máxima del 45 y del 28 %, respectivamente, con la incorporación de un 2,5 % de partículas de madera de arce con un tamaño de 125-250  $\mu\text{m}$  a una espuma de poliuretano, mejoras que coinciden prácticamente con las obtenidas aquí para la EFRP. Kuranska y Prociak (2012) incorporaron distintos porcentajes de fibra de lino en espumas de poliuretano y no observaron cambios significativos en la tensión máxima de compresión. Por lo tanto, las mejoras obtenidas en las propiedades mecánicas con la incorporación de lignosulfonato cálcico o partículas de *Pinus radiata* en la espuma fenólica son comparables a las obtenidas por otros autores con la incorporación de lignina y partículas de madera en espumas de poliuretano y considerablemente superiores a las debidas a la incorporación de fibras de lino y cáñamo en el mismo tipo de espumas.

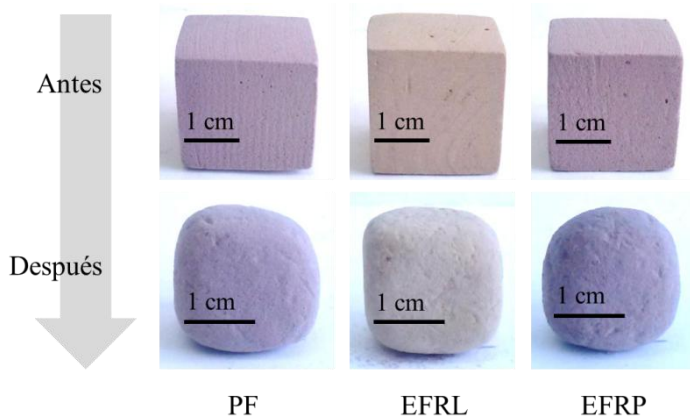
### 4.3 CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS ESPUMAS FENÓLICAS REFORZADAS

En el presente apartado se estudia la friabilidad, la estabilidad térmica y la absorción de humedad de la espuma fenólica de referencia y de las reforzadas con lignosulfonato cálcico o partículas de *Pinus radiata*. Asimismo, se analiza la influencia del envejecimiento higrotérmico sobre las propiedades de dichos materiales.

#### 4.3.1 Friabilidad

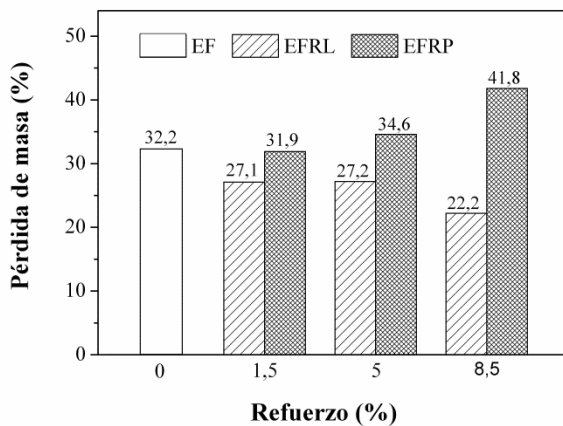
A continuación se estudia la influencia del porcentaje de refuerzo incorporado a las espumas sobre su friabilidad ( $\rho = 120 \text{ kg/m}^3$ ), la cual, como se ha comentado con anterioridad, se asocia a la pérdida de masa de los materiales tras un ensayo normalizado. De este modo, se podrá determinar la espuma reforzada con menor friabilidad.

En la Figura 4.21 se muestra el aspecto de la espuma fenólica y de las espumas reforzadas con un porcentaje de refuerzo de 8,5 % antes y después del ensayo de friabilidad. Como se puede observar, la probeta de la EFRL reforzada con un 8,5 % de lignosulfonato cálcico conserva tras el ensayo la forma en mayor medida que la EF, mientras que en el caso de la probeta de la EFRP reforzada con un 8,5 % de partículas de *Pinus radiata* se aprecia una forma más redondeada tras dicho ensayo.



**Figura 4.21** Probetas empleadas para el ensayo de friabilidad de las EF y EFRL y EFRP con un 8,5 % de refuerzo.

En la Figura 4.22 se recoge el porcentaje de pérdida de masa tras el ensayo de friabilidad de las espumas fenólicas reforzadas con lignosulfonato cálcico y partículas de *Pinus radiata* a 1,5, 5 y 8,5 % de refuerzo, así como de la espuma fenólica de referencia.



**Figura 4.22** Pérdida de masa para la espuma fenólica y las espumas fenólicas reforzadas ( $\rho = 120 \text{ kg/m}^3$ ).

En el caso de la EFRL se observa que al aumentar el porcentaje de lignosulfonato cálcico disminuye la pérdida de masa de la espuma, obteniéndose la mínima pérdida de

masa para un porcentaje de lignosulfonato cálcico del 8,5 %. Para este porcentaje de lignosulfonato la pérdida de masa de la espuma EFRL es de un 22,2 % mientras que para la EF dicha pérdida es de un 32,2 %, por lo que la friabilidad de la EFRL es un 31 % menor que la de la EF de referencia. La mejora obtenida se debe a las propiedades aglutinantes de las ligninas (Wool, 2005). Al incorporar el lignosulfonato cálcico se dificulta la disgregación de la espuma fenólica.

En el caso de la espuma EFRP se observa que con un 1,5 % de partículas de *Pinus radiata* en el material el porcentaje de pérdida de masa se mantiene prácticamente constante respecto a la de la EF y que con mayores porcentajes de refuerzo la pérdida de masa aumenta con dicho porcentaje. Cuando se incorpora un 8,5 % de partículas de *Pinus radiata* la pérdida de masa de la EFRP es de un 41,8 %, es decir, se incrementa en un 30 % respecto a la de la EF. La madera puede causar defectos en la estructura de la espuma (Park, 2004). Ello favorece la disgregación del material, aumentando su friabilidad.

Las muestras de espumas reforzadas que presentan una menor pérdida de masa son la EFRL con un 8,5 % de lignosulfonato cálcico y la EFRP con un 1,5 % de partículas de *Pinus radiata*. Estos porcentajes de refuerzo coinciden con los que daban lugar a las espumas reforzadas con mejores propiedades mecánicas. La resistencia a la fractura y la dureza de la espuma están directamente relacionadas con la friabilidad del material. Por lo general, cuanto mayor resistencia a la fractura y la dureza presente una espuma, menor será su friabilidad (Shen y Nutt, 2003; Hu y col., 2012). En la Tabla 4.16 se recogen los resultados de friabilidad y el porcentaje de cambio de esta propiedad con la incorporación del refuerzo en relación a la espuma sin reforzar del correspondiente estudio (100 %) de diferentes espumas reforzadas, incluyendo las aquí formuladas. Asimismo, a título comparativo se muestra la friabilidad de diferentes espumas poliméricas sin reforzar empleadas en aislamiento térmico.

En la Tabla 4.16 se aprecia que la EF presenta una friabilidad cercana a la que muestran las espumas fenólicas estudiadas por Shen y Nutt (2003), Hu y col. (2012) y

---

Orpin (2000). Las espumas fenólicas, por lo general, muestran una friabilidad muy elevada en comparación con otras espumas poliméricas. Cuanto mayor es la fragilidad de un material mayor es su friabilidad (Orpin, 2000). Los materiales de matriz fenólica son muy frágiles lo que explica que las espumas fenólicas sean altamente friables (Miravete y col., 2000; Rosato y Rosato, 2004). La espuma de poliuretano *Contratherm C60* presenta una friabilidad mínima en comparación con las fenólicas recogidas en la Tabla 4.16. Las espumas de poliuretano muestran distintas friabilidades en función del tipo. Teniendo en cuenta que el ensayo para estas espumas se realizó durante 20 min, todos estos materiales presentan una friabilidad inferior a la que muestra la EF, la espuma de referencia.

La incorporación de fibras de aramida permite mejorar considerablemente la friabilidad de las espumas fenólicas estudiadas por Shen y Nutt (2003) hasta en un 81 % en relación a la espuma fenólica de referencia correspondiente. Sin embargo, con la incorporación de fibra de vidrio no se consigue mejorar apenas la friabilidad de la espuma. La incorporación de un 8,5 % de lignosulfonato en la espuma fenólica reduce su friabilidad en un 31 %, en relación a la espuma fenólica de referencia. Esta mejora queda por debajo de la obtenida por Shen y Nutt (2003) con la incorporación de fibra de aramida, pero es notablemente mayor a la que lograron con la adición de fibra de vidrio. La incorporación de un 1,5 % de partículas de *Pinus radiata* prácticamente no afecta a la friabilidad de la espuma fenólica.

**Tabla 4.16** Friabilidad de espumas fenólicas reforzadas con distintos refuerzos.

Fuente	Espuma	Friabilidad (%)
Trabajo experimental ( $\rho = 120 \text{ kg/m}^3$ )	EF	32,2 [100]
	EFRL + 8,5 % <i>L</i>	22,2 [69]
	EFRP + 1,5 % <i>P</i>	31,9 [99]
Shen y Nutt (2003) ( $\rho = 80 \text{ kg/m}^3$ )	Fenólica	25,0 [100]
	Fenólica + 5 % fibra de aramida	6,3 [25]
	Fenólica + 10 % fibra de aramida	4,8 [19]
	Fenólica + 10 % fibra de vidrio	21,8 [87]
Hu y col. (2012) ( $\rho = 36 \text{ kg/m}^3$ )	Fenólica	25 -
Orpin (2000) ( $\rho = 100 \text{ kg/m}^3$ )	“Syntactic” <i>Contratherm C60</i>	1,3 -
Orpin (2000) ( $\rho = 40\text{-}120 \text{ kg/m}^3$ )	Bloque de espuma fenólica	15-25 -
General Plastics Manufacturing Company (GP) (2004) ( $\rho = 128 \text{ kg/m}^3$ )	Poliuretano <i>FR-10108*</i>	31,6 -
	Poliuretano <i>FR-3708*</i>	9,2 -
	Poliuretano <i>FR-7108*</i>	5,1 -

[ ] Cambios referidos a las espumas fenólicas sin reforzar de los estudios considerados (%)

\*Ensayo de friabilidad realizado durante 20 min a 60 rpm.

Por lo tanto, las partículas de *Pinus radiata* no son competitivas con las fibras de vidrio o de aramida en cuanto a la friabilidad, mientras que el lignosulfonato cálcico mejora sustancialmente esta propiedad, siendo competitivo con los refuerzos anteriores.

### 4.3.2 Proceso de degradación y estabilidad térmica

En el presente apartado se estudia el proceso de degradación de la espuma fenólica sin reforzar para determinar las etapas a través de las que se desarrolla el mismo. Posteriormente, se estudia la estabilidad térmica de la espuma fenólica y de las reforzadas de la misma densidad ( $120 \text{ kg/m}^3$ ) en función del porcentaje de refuerzo. En la Figura 4.23 se muestra un termograma de la espuma fenólica sin reforzar obtenido mediante TGA, en que se representa la pérdida de peso que experimenta la EF frente a la temperatura. Las líneas verticales delimitan las etapas del proceso de degradación.

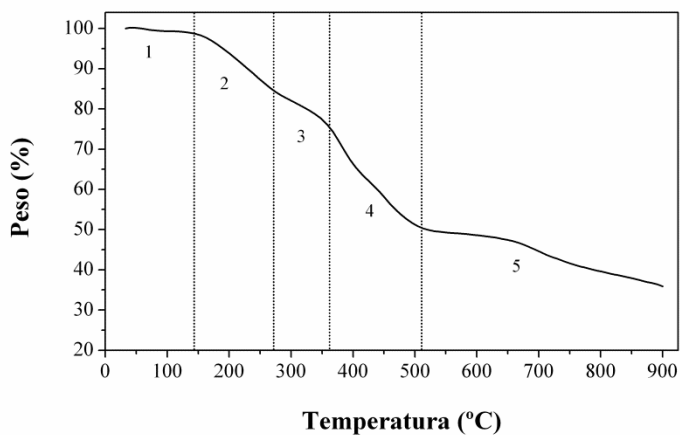
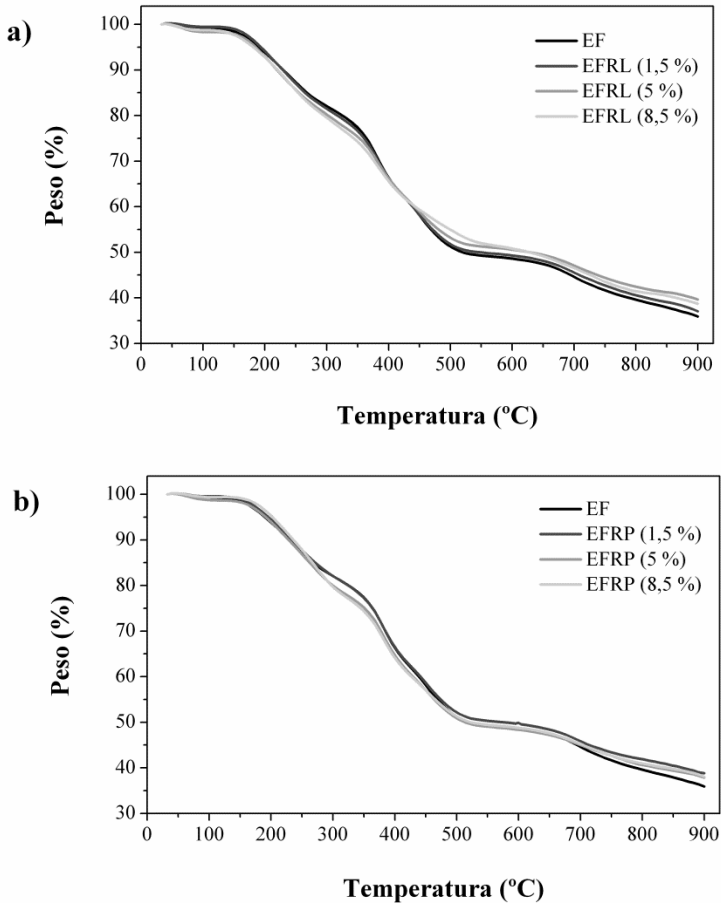


Figura 4.23 Termograma de la espuma EF.

La primera etapa del proceso ocurre desde temperatura ambiente hasta una temperatura de unos  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  y corresponde a la pérdida de volátiles (fenol, formaldehído, etc.) y humedad presentes en la muestra (Carvalho y Frollini, 2002; Zhuang y col., 2010; Hu y col., 2012). Entre  $150$  y  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , aproximadamente, tiene lugar la etapa de degradación térmica del polímero. Esta etapa se puede dividir a su vez en 3 subetapas que ocurren a distintas velocidades de pérdida de masa (subetapas 2, 3 y 4). En la etapa de degradación se produce la rotura de los enlaces débiles del polímero (enlaces metileno y éter), dando lugar a la liberación de formaldehído y agua (Carvalho y Frollini, 2002). La última etapa ocurre por encima de los  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , en ella se forman y liberan sustancias carbonosas (Carvalho y Frollini, 2002; Hu y col., 2012).

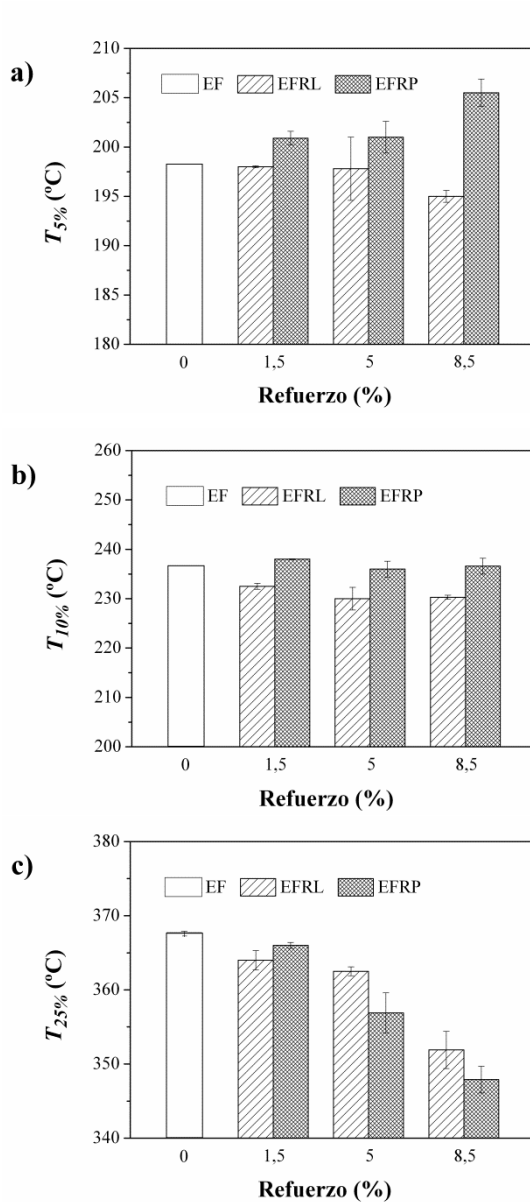
En la Figura 4.24 se muestran los termogramas obtenidos para la espuma fenólica de referencia y las espumas reforzadas para todos los porcentajes de refuerzo estudiados.



**Figura 4.24** Termogramas de a) la EF y las EFRL y b) la EF y las EFRP.

Los termogramas obtenidos para las espumas reforzadas son muy parecidos a los que exhibe la espuma fenólica, por lo que las etapas del proceso de degradación coinciden en todos los materiales. La influencia de ambos refuerzos sobre la estabilidad térmica de la espuma fenólica es muy baja. Para apreciar mejor el efecto de los refuerzos sobre la estabilidad térmica de la espuma fenólica, se determinaron la  $T_{5\%}$ ,

$T_{10\%}$ ,  $T_{25\%}$  y el residuo a 900 °C de la espuma fenólica de referencia y de las reforzadas (Figura 4.25 y 4.26).

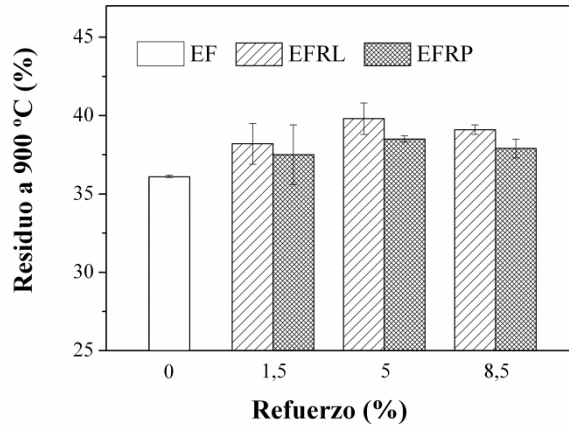


**Figura 4.25** a)  $T_{5\%}$ , b)  $T_{10\%}$  y c)  $T_{25\%}$  de la espuma de referencia y las espumas reforzadas a distintos porcentajes de refuerzo incorporado.

En el caso de la EFRL, no se aprecia influencia prácticamente sobre la  $T_{5\%}$  y la  $T_{10\%}$ , mientras que se observa una disminución en la  $T_{25\%}$  con la incorporación del lignosulfonato cálcico en el material. Las  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$  y  $T_{25\%}$  para la EF son 198,2, 236,5 y 367,7 °C y para la EFRL con un 8,5 % de lignosulfonato cálcico estas temperaturas son 195,0, 230,3 y 351,9 °C, respectivamente. La  $T_{5\%}$  y la  $T_{10\%}$  de ambas espumas son prácticamente iguales mientras que la  $T_{25\%}$  disminuye 15,8 °C, respecto a la  $T_{25\%}$  de la espuma de referencia.

En el caso de la EFRP, se observa que la  $T_{5\%}$ , aumenta ligeramente con el porcentaje de partículas de *Pinus radiata*, sin embargo, no se aprecia influencia del porcentaje de refuerzo sobre la  $T_{10\%}$ ; la  $T_{25\%}$  disminuye con el porcentaje de partículas de *Pinus radiata* incorporado. Las  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$  y  $T_{25\%}$  para la EFRP con un 8,5 % de partículas de *Pinus radiata* son 205,5, 236,6 y 347,9 °C, respectivamente. Por lo tanto, con la incorporación de un 8,5 % de partículas de *Pinus radiata* la  $T_{5\%}$  aumenta en 7,3 °C, la  $T_{10\%}$  se mantiene prácticamente constante y la  $T_{25\%}$  disminuye en 19,8 °C, todo ello en relación con las correspondientes temperaturas de la espuma de referencia EF.

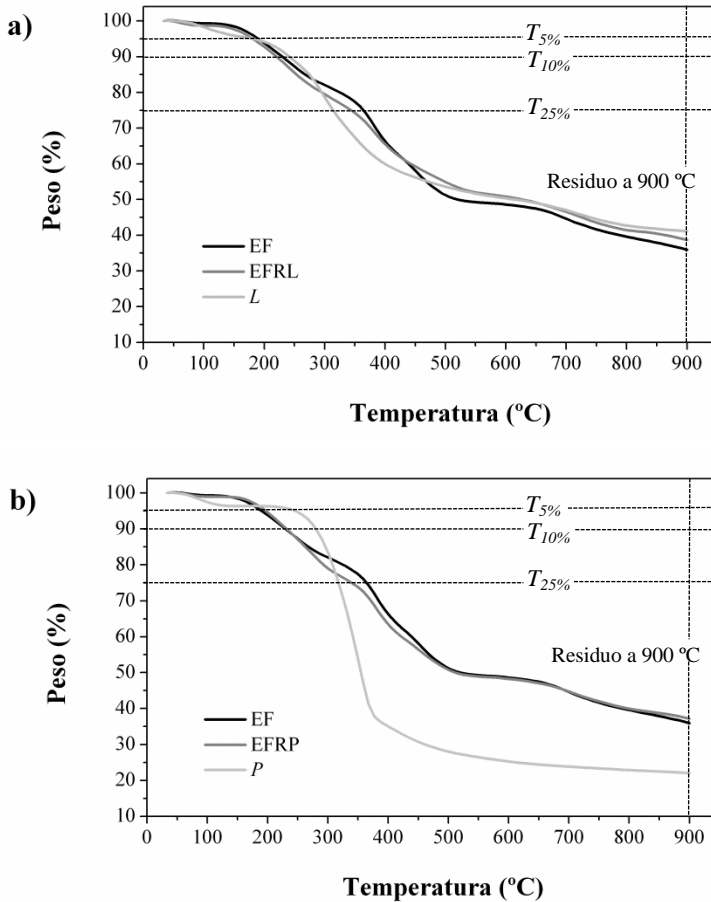
La incorporación de ambos refuerzos no influye prácticamente sobre el residuo a 900 °C. La EF presenta un porcentaje de residuo del 36 %, mientras que las EFRL y EFRP con un 8,5 % de refuerzo muestran un residuo del 39 y 38 %, respectivamente.



**Figura 4.26** Residuo a 900 °C de la espuma de referencia y las espumas reforzadas a distintos porcentajes de refuerzo incorporado.

Para explicar las tendencias obtenidas, se representaron a modo de ejemplo los termogramas de las espumas reforzadas con el máximo porcentaje de refuerzo incorporado (8,5 %), de la espuma de referencia y del refuerzo empleado en cada caso (Figura 4.27).

En la Figura 4.27a, se observa que los termogramas del lignosulfonato y de la espuma fenólica de referencia son bastante parecidos, excepto en el intervalo de temperatura 250-500 °C, en el que el lignosulfonato se degrada con una velocidad mayor que la espuma fenólica de referencia. Ello explica que con la incorporación del lignosulfonato cálcico la  $T_{5\%}$ , la  $T_{10\%}$  y el porcentaje de residuo a 900 °C de la EFRL prácticamente no cambia, mientras que la  $T_{25\%}$  disminuye.



**Figura 4.27** Termogramas de a) EF, EFRL (8,5 % L) y L y b) EF, EFRP (8,5 % P) y P.

En la Figura 4.27b se puede apreciar que el termograma de las partículas de *Pinus radiata* difiere en gran medida del de la espuma fenólica de referencia. La temperatura de inicio de degradación de las partículas de *Pinus radiata* es mayor que la que presenta la espuma fenólica EF. Por lo tanto, al incorporar este refuerzo al material (EFRP) la  $T_{5\%}$  aumenta. A unos 250 °C, las partículas de madera comienzan a degradarse y lo hacen con una velocidad mucho mayor que la espuma fenólica. Esto da lugar a un cambio de tendencia en la estabilidad térmica de la EFRP, de manera que su  $T_{10\%}$  se mantiene prácticamente constante y su  $T_{25\%}$  aumenta con el porcentaje de

---

refuerzo. A temperaturas superiores a los 500 °C las partículas de madera están completamente degradadas por lo que no influyen sobre la estabilidad térmica de la espuma y la curva termogravimétrica de la EF y la EFRP coinciden. Ello explica que el porcentaje de residuo a 900 °C se mantenga prácticamente constante al incorporar las partículas de *Pinus radiata* a la espuma.

Por lo tanto, la estabilidad térmica de las espumas reforzadas es intermedia entre la que presentan la espuma fenólica de referencia y los refuerzos por sí solos, lo que indica una buena interacción entre los refuerzos y la matriz polimérica (Joseph y col., 2003). Numerosos autores obtuvieron materiales compuestos con una estabilidad térmica intermedia a la que presentaban las matrices y los refuerzos por separado. Araújo y col. (2008) observaron una disminución en la estabilidad térmica de un polietileno con la incorporación de un 20 % de fibras de carauca. Ello lo atribuyeron a que la matriz mostraba una mayor estabilidad térmica que el refuerzo incorporado. En ese estudio, la temperatura de inicio de degradación del polietileno era de 427 °C, valor que al incorporar un 20 % de fibras de carauca, las cuales mostraban una temperatura de inicio de degradación de 266 °C, descendía a 337 °C. Sliwa y col. (2012) obtuvieron también un material menos estable térmicamente con la incorporación de partículas de madera a varios polímeros termoplásticos debido a que éstas eran menos estables que los diferentes polímeros. Sin embargo, Bakare y col. (2010) encontraron un incremento en la estabilidad térmica de un poliuretano basado en semillas de caucho con la incorporación de fibras de sisal. Este hecho lo asociaron a que las partículas mostraban una estabilidad térmica mayor que la matriz y existía una buena interacción entre ambos componentes. Del mismo modo, Rocha y col. (2009) obtuvieron un material más estable térmicamente cuando incorporaron partículas de madera a una matriz de PVC.

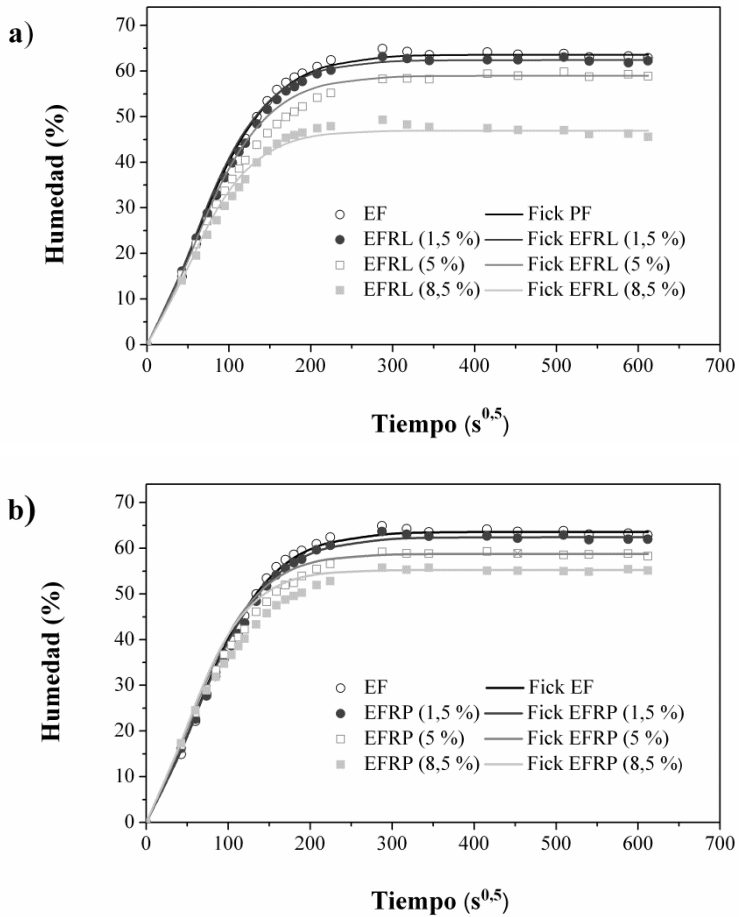
Puede concluirse, por tanto, que la influencia de ambos refuerzos sobre la estabilidad térmica de la espuma fenólica formulada es muy baja, aunque las partículas de *Pinus radiata* la mejoran a temperaturas inferiores a ~250 °C y ambos refuerzos la empeoran ligeramente por encima de esta temperatura.

### 4.3.3 Absorción de humedad

En el presente apartado se estudia la influencia del porcentaje de refuerzo sobre la absorción de humedad de las espumas fenólicas reforzadas cuando se exponen a temperatura ambiente y una humedad relativa del 80 %. Para ello, se obtienen las curvas de la cinética de absorción de las espumas, a partir de las cuales se determinan la humedad en el equilibrio y el coeficiente de difusión de los materiales. Con los parámetros determinados se aplica la ecuación [2.17] basada en la segunda ley de Fick para predecir los porcentajes de humedad de las espumas en función del tiempo.

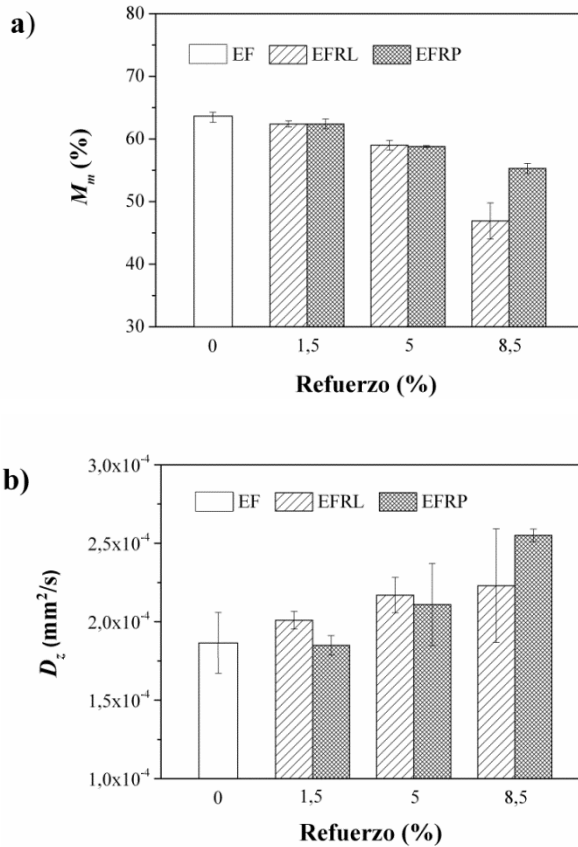
En la Figura 4.28 se representan los valores obtenidos para el contenido de humedad de las muestras de espuma estudiadas determinados mediante la Ecuación [3.9], frente a la raíz cuadrada del tiempo de exposición de los materiales a las condiciones climáticas. Además, se presentan los valores predichos para el contenido en humedad de las espumas.

Como se observa en la Figura 4.28, todas las espumas estudiadas alcanzan su saturación en humedad aproximadamente a las 11-12 h ( $\sim 200 \text{ s}^{0.5}$ ) de exposición a las condiciones climáticas. Asimismo, los valores de contenido de humedad obtenidos experimentalmente se aproximan bastante a los predichos por el modelo de difusión basado en la ley de Fick para ambas espumas reforzadas.



**Figura 4.28** Humedad frente a la raíz cuadrada del tiempo: a) EF y EFRL y b) EF y EFRP a distintos porcentajes de refuerzo incorporado.

En la Figura 4.29 se representan los valores obtenidos para los contenidos de humedad en el equilibrio y los coeficientes de difusión, determinados mediante la Ecuación [2.18], de las espumas.



**Figura 4.29** a) Humedad en el equilibrio y b) coeficiente de difusión de la espuma de referencia y las espumas reforzadas.

Con la incorporación de ambos refuerzos disminuye el contenido de humedad en el equilibrio de las espumas (Figura 4.29a). Así, mientras que el contenido de humedad de la EF es 63,6 %, para la EFRL reforzada con un 8,5 % de lignosulfonato este valor cae hasta el 46,9 %. Por lo tanto, la incorporación del lignosulfonato cálcico en la espuma fenólica logra reducir el contenido de humedad en el equilibrio del material hasta en un 26 % en relación con el de la EF. En el caso de la EFRP reforzada con un 8,5 de partículas de *Pinus radiata*, su contenido de humedad se reduce hasta en un 13 % respecto al de la espuma EF.

---

La tendencia observada para el contenido de humedad en las espumas se debe a la naturaleza altamente hidrófila de la matriz. La resina con la que se formularon las espumas era en base acuosa, lo que le confiere al material afinidad por el agua. Cuando la espuma se expone a un ambiente húmedo, las moléculas de agua se unen a los grupos polares del polímero que compone su matriz mediante enlaces de hidrógeno (Azwa y col., 2013). Si la matriz es más hidrófila que los refuerzos, al incorporarse éstos al material es lógico que el contenido de humedad en el equilibrio disminuya. El hecho de que el contenido en humedad en el equilibrio sea menor en el caso de incorporar lignosulfonato cálcico que al incorporar partículas de *Pinus radiata* se debe a que este segundo refuerzo es más hidrófilo porque contiene celulosa (Mohanty y col., 2005).

Wan y col. (2009) observaron una disminución de la humedad en el equilibrio de un material de matriz de almidón reforzado con fibras de celulosa ensayado a temperatura ambiente y a una humedad relativa del 75 %. La humedad en el equilibrio de la matriz era de un 13,86 %, mientras que al incorporar un 22 % de fibras de celulosa, ésta se reducía a un 12,23 %. Este comportamiento lo atribuyeron a la menor afinidad de las fibras de celulosa por el agua que la matriz de almidón. Bénézet y col. (2012) obtuvieron un comportamiento similar en espumas de almidón reforzadas con un 10 % de fibras de celulosa, de algodón, de cáñamo o de paja de trigo, lo que también asociaron a la naturaleza menos hidrófila de los refuerzos respecto a la matriz de almidón.

Sin embargo, si los refuerzos empleados muestran una mayor afinidad por el agua que las matrices en las que éstos se incorporan, la humedad en el equilibrio del material reforzado se incrementa respecto al material sin refuerzo. Marcovich y col. (1999) encontraron que la humedad en el equilibrio de un poliéster era del 0,25 % tras someterlo a un ensayo de absorción de humedad a temperatura ambiente y a un 60 % de humedad relativa. Con un 20 % de partículas de madera, la humedad en el equilibrio del material tras dicho ensayo aumentaba a un 1 %. En este caso, la madera es más hidrófila que la matriz de poliéster, por lo que al incorporarla en el material se

incrementa la afinidad de éste por el agua y así su humedad de equilibrio. Bledzki y Faruk (2004) encontraron el mismo comportamiento en un polipropileno al incorporar partículas de madera, al igual que Gassan y Bledzki (1997) con una matriz epoxi reforzada con fibras yute. En ambas investigaciones el incremento en la absorción de humedad se atribuyó a que los refuerzos eran más hidrófilos que la matriz en la que se incorporaron.

En cuanto al coeficiente de difusión, se observa en ambas espumas la misma tendencia; el coeficiente de difusión aumenta con el porcentaje de refuerzo incorporado al material. La EF muestra un coeficiente de difusión de  $1,86 \cdot 10^{-4}$  mm<sup>2</sup>/s, mientras que la EFRL y la EFRP con un 8,5 % de refuerzo tienen unos coeficientes de difusión de  $2,23 \cdot 10^{-4}$  y  $2,55 \cdot 10^{-4}$  mm<sup>2</sup>/s, un 20 y un 38 % superiores, respectivamente, al valor que muestra la EF. Con la incorporación de refuerzos en los materiales se generan nuevos canales que pueden facilitar la difusión de humedad (Alonso y col., 2006c).

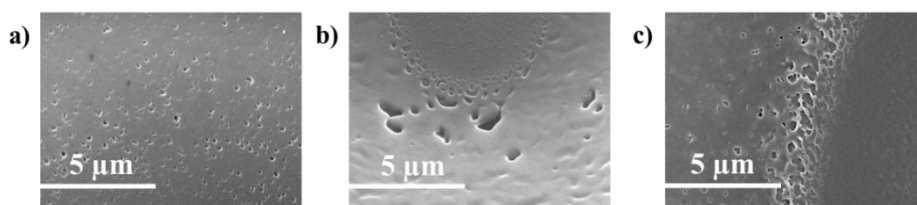
Wang y col. (2006) obtuvieron una tendencia similar con el polietileno reforzado con cáscara de arroz. El coeficiente de difusión de este material con un 40 % de refuerzo era de  $3,96 \cdot 10^{-7}$  mm<sup>2</sup>/s, mientras que cuando se incorporaba un 65 % de partículas de cáscara de arroz su valor era  $8,42 \cdot 10^{-7}$  mm<sup>2</sup>/s. Este hecho lo atribuyeron al incremento de número huecos presentes en el material producidos por la incorporación del refuerzo. Megiatto Jr y col. (2008) observaron un aumento del coeficiente de difusión de una matriz fenólica al incorporar fibras de sisal, lo cual se debía a la gran afinidad que mostraban estas fibras por el agua.

Tanto el contenido de humedad en el equilibrio (63,6 %) como el coeficiente de difusión ( $1,86 \cdot 10^{-4}$  mm<sup>2</sup>/s) que muestran las espumas formuladas en el presente trabajo son muy superiores a las observadas por otros autores para este tipo de materiales. Desai y col. (2010) obtuvieron una humedad en el equilibrio del 1,3 % y un coeficiente de difusión de  $1,30 \cdot 10^{-5}$  mm<sup>2</sup>/s para una espuma fenólica en un ensayo realizado en las mismas condiciones climáticas. La diferencia encontrada se debe al elevado porcentaje de agua que contenía la resina empleada en la formulación de las espumas de este

---

trabajo, el cual se encontraba en torno al 50 %. Desai y col. (2010) formularon sus espumas con una resina que mostraba un contenido en sólidos superior al 80 %, por lo que su contenido en agua era mucho menor que en el caso de la resina aquí utilizada.

Por un lado, la eliminación del agua presente en la resina durante el proceso de curado del material dio lugar a la formación de microporos (Figura 4.30). Cuando el material se expone a condiciones de humedad las moléculas de agua se introducen en estos microporos, aumentando la capacidad de absorción de humedad del material (Azwa y col., 2013). Este hecho explica que el valor de humedad en el equilibrio de la espuma sea tan elevado. La aparición de microporos producidos por la evaporación del agua durante el proceso de curado fue observada también por Feih y col. (2008) en un material de matriz fenólica.



**Figura 4.30** Microporos en las paredes de a) EF, b) EFRL y c) EFRP.

Por otro lado, un elevado contenido de agua en la resina de partida puede causar la rotura de las celdas de la espuma al evaporarse durante el curado del material (Rickle y Denslow, 1988). Con un mayor contenido de celdas abiertas se favorece la difusión de humedad en el material, lo que da lugar a coeficientes de difusión más altos.

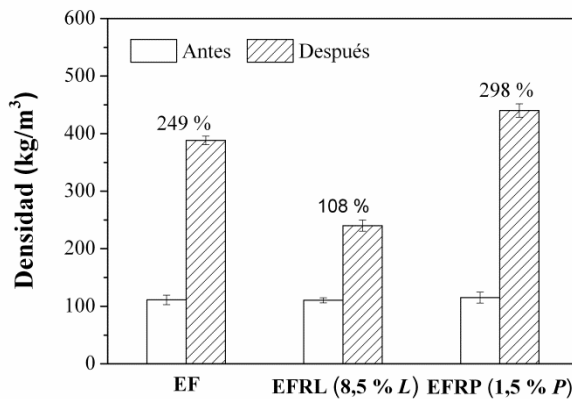
#### **4.3.4 Envejecimiento higrotérmico**

En el presente apartado se determina la densidad aparente y las propiedades mecánicas y se analiza la morfología de la espuma EF y de la EFRL y la EFRP con un 8,5 % y un 1,5 % de refuerzo, respectivamente, tras un ensayo de envejecimiento llevado a cabo a 38 °C y una humedad relativa del 97 % durante dos semanas. Los

resultados obtenidos tras dicho ensayo de envejecimiento higrotérmico se comparan con los obtenidos previos al mismo

#### 4.3.4.1 Densidad aparente

Es importante conocer el cambio que se produce en la densidad de los materiales estudiados por su exposición a la humedad y la temperatura, ya que su comportamiento ante estas condiciones determina en muchos casos su aplicación final. En Figura 4.31 se muestran las densidades de las muestras de espuma determinadas antes y después del ensayo de envejecimiento. Además, se presentan los cambios en la densidad, expresados en porcentaje, referidos a la densidad de las muestras antes de ser sometidas al ensayo de envejecimiento. Todas las espumas antes del ensayo de envejecimiento presentaban una densidad aparente de  $120 \text{ kg/m}^3$ .



**Figura 4.31** Densidad aparente de las espumas antes y después del envejecimiento.

La densidad de las espumas estudiadas aumenta tras el ensayo de envejecimiento. En el caso de la EFRL reforzada con un 8,5 % de lignosulfonato cálcico, el incremento de su densidad es considerablemente inferior que en el caso de los otros dos materiales. La densidad aparente de este material se incrementa en un 108 %, mientras que la densidad de la EF aumenta en un 249 %, ambos respecto a la densidad antes del ensayo de envejecimiento ( $120 \text{ kg/m}^3$ ). En el caso de la EFRP reforzada con un 1,5 % de

---

partículas de *Pinus radiata*, la densidad del material aumenta algo más que en el caso de la EF, un 298 %.

El aumento de la densidad de las espumas tras el ensayo de envejecimiento se debe al incremento de la masa de los materiales por la absorción de humedad. En el estudio de absorción de humedad realizado a temperatura ambiente y un 80 % de humedad relativa (epígrafe 4.3.3) se obtuvo una humedad en el equilibrio para la EF del 63,6 %, mientras que para la EFRL reforzada con un 8,5 % de lignosulfonato cálcico esta humedad fue del 47,3 %. En el caso de la EFRP reforzada con un 1,5 % de partículas de *Pinus radiata*, el porcentaje de humedad en el equilibrio era del 62,4 %. Tras el ensayo de envejecimiento, la densidad de la EFRL se incrementa en menor medida que la EF por lo que puede encontrarse cierto paralelismo con los resultados obtenidos en el estudio de absorción de humedad (epígrafe 4.3.3). Sin embargo, tras el ensayo de envejecimiento la densidad de la EFRP reforzada con un 1,5 % se incrementa en mayor medida que en el caso de la EF, a diferencia de lo que ocurría en el estudio de absorción de humedad. Esto se debe a que las condiciones climáticas y las relaciones entre las dimensiones de las probetas del ensayo de envejecimiento y el ensayo llevado a cabo para el estudio del proceso de absorción de humedad no son las mismas. La probeta empleada para determinar el envejecimiento de las espumas ofrece 6 superficies de absorción de agua cuando en las probetas de absorción la superficie útil se limita a 2 caras. El ensayo de absorción de humedad se llevó a cabo a temperatura ambiente y una humedad relativa del 80 %, mientras que el de envejecimiento se realizó a 38 °C y a una humedad del 97 %.

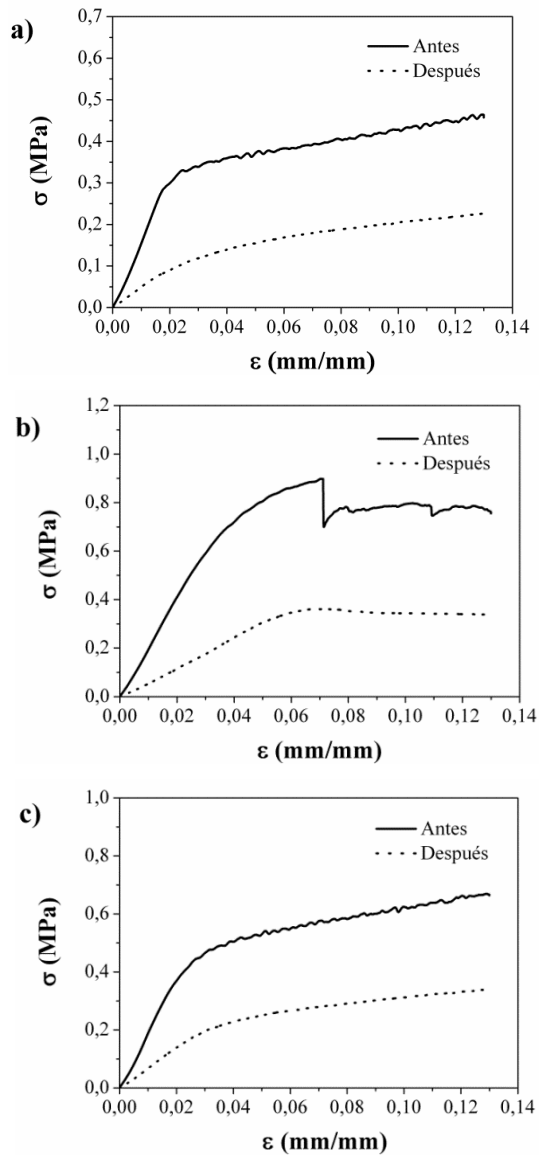
El estudio de la influencia del envejecimiento higrotérmico sobre la densidad aparente de las espumas poliméricas no ha sido muy estudiado. Por lo general, cuando las espumas poliméricas se someten a ensayos de envejecimiento experimentan una pérdida de masa debido a la degradación del material (Azwa y col., 2013). Desai y col. (2010) estudiaron el envejecimiento de una espuma fenólica a 40 °C y una humedad relativa del 85 % durante 6 semanas. Suponiendo que la muestra ensayada experimentó también una ligera disminución en su volumen, se deduce que la densidad aparente del

material no se modificó en gran medida con el ensayo de envejecimiento. En el caso de espumas higroscópicas, como las de almidón, cuando los materiales se exponen a condiciones climáticas húmedas éstos absorben una cantidad elevada de humedad, incrementando considerablemente su masa y por tanto, aumentando su densidad aparente. Bénézet y col. (2012) observaron un incremento de un 17 % en la masa de una espuma de almidón tras exponerla a una humedad relativa del 75 % y temperatura ambiente durante una semana. Así, suponiendo que el volumen de la muestra ensayada permanece constante, puede extraerse que la densidad aparente de la espuma se incrementó en dicho ensayo, lo que estaría en línea con los resultados obtenidos en el presente trabajo experimental.

#### 4.3.4.2 Propiedades mecánicas de compresión

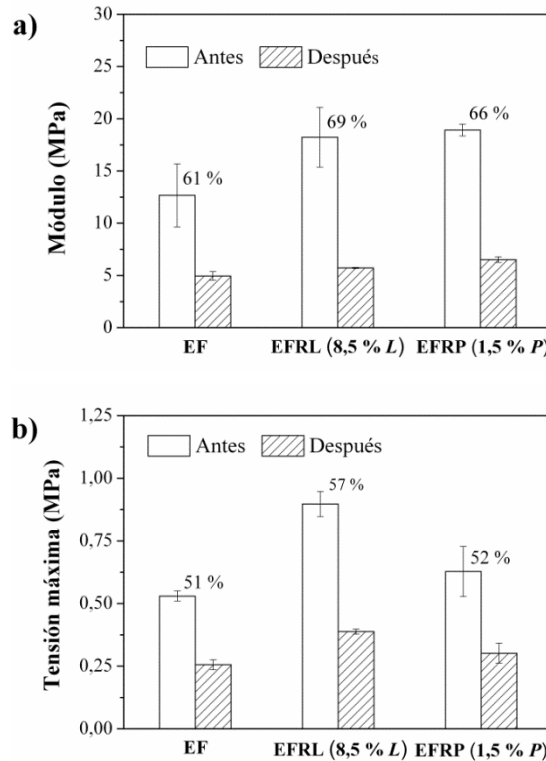
Se determinó la influencia del envejecimiento higrotérmico sobre las propiedades mecánicas de las espumas reforzadas para establecer su comportamiento al ser expuestas a humedad y temperatura. En la Figura 4.32 se representan las curvas obtenidas en los ensayos de compresión antes y después del envejecimiento para las tres muestras de espuma estudiadas.

Las curvas tensión–deformación obtenidas antes del ensayo de envejecimiento corresponden a materiales frágiles ya que en la meseta de las curvas se observan fluctuaciones de la tensión de compresión producidas por la fragmentación de las muestras. Tras el ensayo de envejecimiento, las curvas tensión–deformación de los tres materiales cambian; la parte correspondiente a la meseta de las mismas se suaviza, obteniéndose curvas más parecidas a las características de espumas plásticas (Gibson y Ashby, 1997). El agua absorbida durante el ensayo de envejecimiento ejerce un efecto plastificante en las espumas, lo que explica el cambio observado en sus curvas de compresión (Wan y col., 2009).



**Figura 4.32** Curvas tensión-deformación de las espumas a) EF, b) EFRL (8,5 % L) y c) EFRP (1,5 % P) antes y después del ensayo de envejecimiento.

En la Figura 4.33 se presentan las propiedades mecánicas de las muestras de espuma estudiadas antes y después del ensayo de envejecimiento, así como los cambios respecto a sus propiedades mecánicas originales.



**Figura 4.33** a) Módulo de compresión y b) tensión máxima de compresión de las espumas antes y después del envejecimiento.

Las propiedades mecánicas de todas las espumas estudiadas disminuyen considerablemente tras el ensayo de envejecimiento. El módulo y la tensión máxima de compresión de la EF disminuyen en un 61 y un 51 %, respectivamente, en relación con las propiedades mecánicas del material antes del ensayo de envejecimiento. La espuma EFRL reforzada con un 8,5 % de lignosulfonato cálcico y la EFRP reforzada con un 1,5 % de partículas de *Pinus radiata* tienen un módulo de compresión un 69 % y un 66 % más bajos, respectivamente, que el que tenían antes del ensayo de envejecimiento.

---

Respecto a la tensión máxima de compresión, la disminución es de un 57 % para la EFRL y de un 52 % para la EFRP, respecto a sus valores originales, antes del envejecimiento.

El cambio observado en las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos cuando éstos se someten a ensayos de envejecimiento se debe principalmente a la absorción de humedad del material, que produce un efecto plastificante en el mismo y lo modifica (Wan y col., 2009). Asimismo, en el caso de los materiales reforzados, el agua absorbida forma enlaces de hidrógeno con los grupos hidrófilos de los refuerzos, lo que empeora la adhesión entre éstos y la matriz, reduciendo las propiedades mecánicas del material. Ello explica que la disminución en las propiedades mecánicas sea más acusada en el caso de los materiales reforzados con lignosulfonato cálcico o partículas de *Pinus radiata* que en el de referencia.

Diversos autores han observado una disminución de las propiedades mecánicas de diferentes materiales al someterlos a un ensayo de envejecimiento. Boubakri y col. (2009) obtuvieron en un poliuretano un módulo y una tensión máxima de tracción de 39 y 8,8 MPa, respectivamente. Tras un ensayo de envejecimiento realizado con agua destilada a 70 °C durante 48 h, el material mostraba un módulo de 33 MPa y una tensión máxima de 6,6 MPa. Esta disminución de sus propiedades mecánicas la atribuyeron a la debilitación e incluso destrucción de los enlaces secundarios entre las cadenas del polímero producida por la plastificación del material cuando éste absorbía humedad. Wan y col. (2009) encontraron una tendencia similar en materiales de matriz de almidón reforzados con fibras naturales, lo cual se debía al efecto plastificante del agua, a la degradación de la matriz y las fibras y a la debilitación de la interfase fibra-matriz. Bénézet y col. (2012) obtuvieron también este comportamiento en espumas de almidón reforzadas con fibras naturales, lo que atribuyeron al efecto plastificante del agua. Athijayamani y col. (2009) observaron el mismo comportamiento con un material compuesto de matriz poliéster reforzado con fibras naturales y lo asociaron a la interacción de las moléculas de agua con las fibras, lo que daba lugar a la debilitación de la interfase fibra-matriz del material.

Aunque la reducción de las propiedades mecánicas de las espumas reforzadas sean mayores que en el caso de las espuma fenólica de referencia, las propiedades mecánicas de ambos materiales tras el ensayo de envejecimiento son superiores a las que muestra la espuma de referencia. La EF presenta un módulo de compresión de 4,95 MPa tras el ensayo de envejecimiento, mientras que para la EFRL y para la EFRP sus valores son de 5,72 y 6,51 MPa, respectivamente. Por lo tanto, los valores del módulo de compresión de la EFRL y de la EFRP son un 15 % y un 31 %, respectivamente, superiores a los de la EF tras el ensayo.

En cuanto a la tensión máxima de compresión, la EF presenta un valor de 0,256 MPa, mientras que la EFRL reforzada con un 8,5 % de lignosulfonato cálcico y la EFRP reforzada con un 1,5 de partículas de *Pinus radiata*, muestran una tensión máxima de compresión de 0,388 y 0,302 MPa, respectivamente. Por lo tanto, sometiendo a los materiales a estas condiciones de envejecimiento la EFRL y la EFRP presentan valores de tensión máxima de compresión un 52 y un 18 %, respectivamente, superiores a los que exhibe la EF.

Por lo tanto, se puede concluir que aunque tras el envejecimiento higrotérmico las propiedades mecánicas de las espumas reforzadas disminuyen considerablemente, éstas continúan siendo mejores que las que presenta la muestra sin refuerzo. Al igual que sucedía antes del ensayo de envejecimiento, la EFRP reforzada con un 1,5 % de partículas de *Pinus radiata* es la espuma que presenta el mayor módulo de compresión y la EFRL con un 8,5 % de lignosulfonato cálcico la que muestra una mayor tensión máxima de compresión.

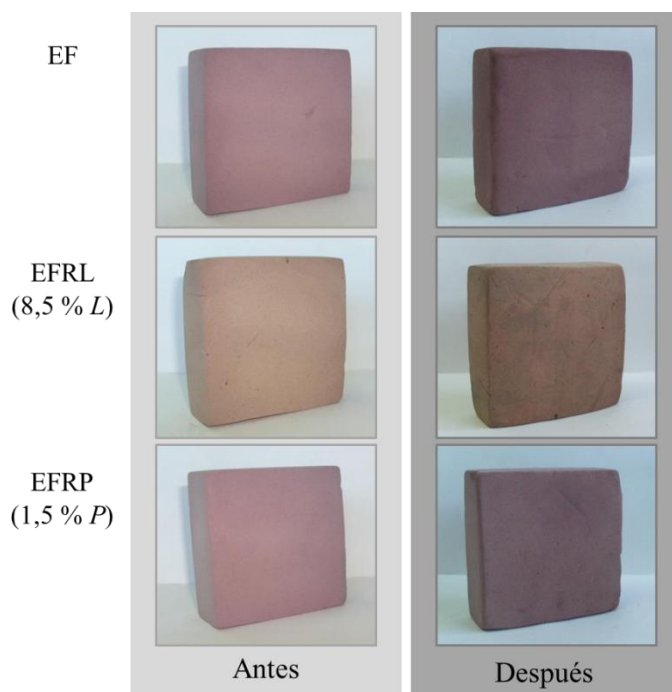
#### 4.3.4.3 Morfología

Se estudió la morfología de las muestras de espuma para determinar los cambios producidos en la estructura de los materiales con el envejecimiento higrotérmico. En primer lugar, se llevó a cabo un examen visual de los materiales y posteriormente se

---

estudió su morfología mediante SEM. En la Figura 4.34 se muestra el aspecto de las espumas estudiadas antes y después de ser sometidas al ensayo de envejecimiento.

En todos los casos se puede apreciar una franja más oscura a lo largo de la cara cuadrada del paralelepípedo en todas las espumas estudiadas. Por la forma que presentan las muestras, la difusión de humedad a través de la superficie cuadrada de las espumas está más favorecida que a través de las otras superficies, dando lugar a la formación de una zona con una coloración más oscura.



**Figura 4.34** Aspecto de la espuma fenólica y de las espumas reforzadas antes y después del ensayo de envejecimiento.

En la Figura 4.35 se muestran las imágenes SEM obtenidas para la espuma fenólica y para las reforzadas antes y después del ensayo de envejecimiento y sus correspondientes distribuciones de tamaño de celda.

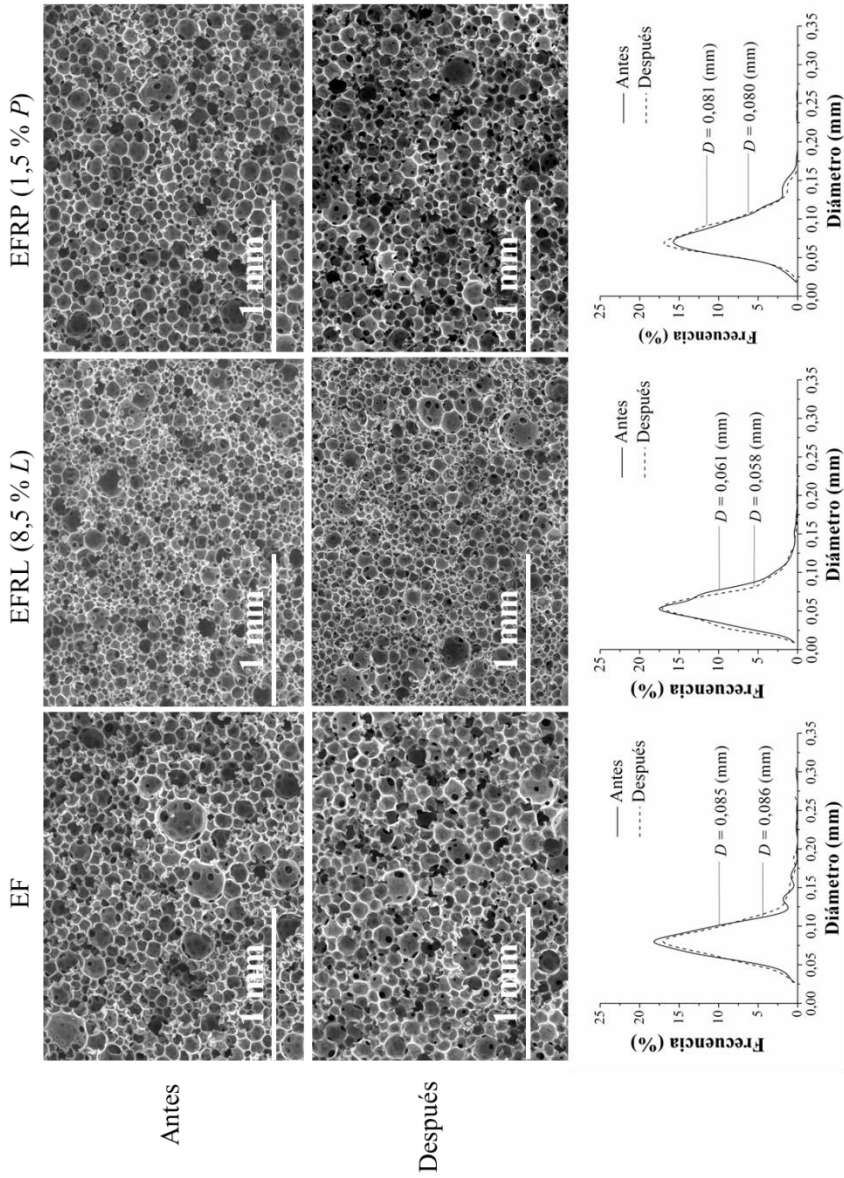


Figura 4.35 SEM y distribuciones de tamaño de celda de las espumas antes y después del ensayo de envejecimiento.

---

La absorción de humedad no influye en el tamaño de celda de los materiales. Las distribuciones de tamaño de celda de las espumas quedan prácticamente superpuestas y los diámetros medios de celda antes y después del ensayo son muy similares. No se han encontrado muchos trabajos que determinen la influencia del envejecimiento sobre el tamaño de celda de las espumas poliméricas. Desai y col. (2010) llevaron a cabo un ensayo de envejecimiento higrotérmico de espumas fenólicas reforzadas con fibra de vidrio y de aramida ( $\rho = 50 \text{ kg/m}^3$ ) a una humedad relativa del 85 % y una temperatura de 40 °C durante 6 semanas. Tras dicho ensayo observaron que el diámetro medio de celda aumentaba considerablemente en el caso de la espuma fenólica de referencia, pasaba de un diámetro de 0,28 a 0,40 mm. Sin embargo, en el caso de las espumas reforzadas con un 1 % de fibra de vidrio o de aramida, este incremento era mucho menor. La espuma reforzada con un 1 % de fibra de aramida presentaba un diámetro medio de celda antes y después del ensayo de 0,174 y 0,198 mm, respectivamente. Asimismo, estudiaron la morfología de una espuma de poliestireno y su diámetro de celda se reducía de 0,140 a 0,121 mm tras el ensayo.

El hecho de que no se observe cambio en el tamaño de celda de las espumas estudiadas en el presente trabajo experimental se puede deber a que la mayoría del agua absorbida quede retenida en los microporos que presentan las espumas (Figura 4.30).

Por tanto, a la vista de los resultados obtenidos en este estudio, la espuma que presenta las mejores características tras el envejecimiento higrotérmico es la EFRL reforzada con un 8,5 % de lignosulfonato cálcico, ya que de los tres materiales estudiados tras el ensayo de envejecimiento presenta la menor densidad y la mejor combinación en propiedades mecánicas; Por otro lado, y al igual que el resto de espumas no se ve afectada en gran medida su morfología por el ensayo de envejecimiento.

#### 4.3.5 Selección de la espuma reforzada con las mejores propiedades

En la Tabla 4.17 se resumen las propiedades de las espumas reforzadas óptimas, es decir, la espuma fenólica reforzada con un 8,5 % de lignosulfonato cálcico y la espuma reforzada con un 1,5 % de partículas de *Pinus radiata*. Además, se muestran los porcentajes de variación de sus características en relación con la espuma fenólica sin reforzar o de referencia (100 %) y se indica la mejor espuma en cada caso.

En relación con la concentración de agente espumante, la formulación de la espuma EFRL requiere una cantidad de espumante mucho menor que la EFRP. Para preparar la EFRL es necesario un 69 % de la cantidad de agente espumante empleada en la formulación de la espuma de referencia, mientras que en el caso de la EFRP se precisa un 93 % de esta cantidad. Por tanto, el ahorro de agente espumante resulta mucho mayor en la EFRL que en la EFRP.

Ambos materiales presentan una mejora en el módulo de compresión similar respecto a la espuma sin reforzar, de un 44 % para la EFRL y de un 49 % en el caso de la EFRP. Sin embargo, la mejora obtenida en la tensión máxima de la EFRL (81 %) es considerablemente mayor que la de la EFRP (27 %). Por lo que la EFRL reforzada con un 8,5 % de lignosulfonato cálcico es la que mejor combinación de propiedades mecánicas ofrece. El lignosulfonato refuerza en mayor medida la espuma fenólica debido al efecto endurecedor que ejerce sobre el material. En el caso de la las partículas de madera, al incrementarse el porcentaje incorporado en el material aumenta el contenido de celdas abiertas en la espuma, además de alterarse la disposición de las celdas en su estructura, lo que lleva a que las mejoras en las propiedades mecánicas de los materiales reforzados no sean tan satisfactorias como en el caso de incorporar el lignosulfonato.

Tabla 4.17 Comparación de las espumas fenólicas reforzadas óptimas.

		EFRL (8,5%)	EFRP (1,5%)	Mejor espuma
<b>Espumante</b>	C (%)	2,1 [70]	2,7 [93]	EFRL
<b>Propiedades mecánicas</b>	E (MPa)	18,23 [144]	18,92 [149]	EFRP
	$\sigma_{max}$ (MPa)	0,897 [181]	0,628 [127]	EFRL
<b>Friabilidad</b>	Pérdida de masa (%)	22,2 [69]	31,9 [99]	EFRL
<b>Estabilidad térmica</b>	$T_{5\%}$ (°C)	195,0 [98]	200,9 [101]	EFRP
	$T_{10\%}$ (°C)	230,3 [97]	238,0 [101]	EFRP
	$T_{25\%}$ (°C)	351,9 [96]	366,0 [99]	EFRP
	Residuo a 900 °C (%)	39,1 [108]	37,5 [104]	EFRL
<b>Absorción de humedad</b>	$M_m$ (%)	46,9 [74]	62,4 [98]	EFRL
	$D_z$ (mm <sup>2</sup> /s)	2,23 10 <sup>-4</sup> [120]	1,85 10 <sup>-4</sup> [99]	EFRP
<b>Envejecimiento*</b>	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	240 [62]	440 [113]	EFRL
	E (MPa)	5,72 [115]	6,51 [131]	EFRP
	$\sigma_{max}$ (Mpa)	0,388 [152]	0,302 [118]	EFRL

\*Propiedades tras el ensayo de envejecimiento.

[] Cambios referidos a la espuma fenólica sin reforzar.

El lignosulfonato cálcico disminuye la friabilidad de la espuma, lo que se atribuyó a sus propiedades aglutinantes. Las partículas de *Pinus radiata* incrementan la friabilidad del material debido a los defectos que producen en su estructura. Así, con la incorporación del lignosulfonato cálcico se consigue disminuir la friabilidad de la espuma en un 31 %, mientras que en el caso de la EFRP al contener un bajo porcentaje de partículas no se aprecia una variación significativa. Desde el punto de vista de la friabilidad, las partículas de *Pinus radiata* no son competitivas con el lignosulfonato cálcico y por tanto, atendiendo a esta propiedad, la EFRL es la mejor espuma.

La EFRP arroja unas  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$  y  $T_{25\%}$  superiores a las de la EFRL, mientras que la EFRL muestra un mayor residuo a 900 °C. En conjunto, la EFRP presenta una estabilidad térmica mayor que la de la EFRL a temperaturas inferiores a 250 °C, lo que se debe a que las partículas de madera son más estables térmicamente a esta temperatura que el lignosulfonato cálcico incorporado en la espuma. A temperaturas superiores ambas espumas son menos estables térmicamente que la espuma sin reforzar.

La absorción de humedad de la EFRL es considerablemente inferior a la de la EFRP. La EFRL presenta un contenido de humedad en el equilibrio un 26 % menor que la espuma de referencia, mientras que en el caso de la EFRP dicho contenido es tan sólo un 2 % inferior. La incorporación de ambos refuerzos reduce la humedad absorbida por la espuma fenólica porque tanto el lignosulfonato como las partículas de madera son menos hidrófilos que la matriz fenólica. Sin embargo, el lignosulfonato es menos hidrófilo que las partículas de madera y, además, se encuentra en una mayor proporción en la EFRL que las partículas de madera en la EFRP. En cuanto al coeficiente de difusión, al incrementar ambos refuerzos en el material, aumenta este parámetro debido a la aparición de nuevos canales. La EFRL muestra un coeficiente de difusión un 20 % superior a la que presenta la EF, mientras que la EFRP presenta un valor similar al de la EF. Ello es debido a que la EFRL posee un contenido de refuerzo mayor que la EFRP. Así, la EFRL es mejor espuma atendiendo a la humedad absorbida

---

en el equilibrio, aunque en términos de coeficientes de difusión la EFRP proporciona mejores prestaciones.

La EFRL muestra una densidad tras el ensayo de envejecimiento un 38 % inferior a la que presenta la espuma de referencia, mientras que la de la EFRP se incrementa en un 13 % respecto a la espuma sin refuerzo. Ello se debe a que la EFRL absorbe una cantidad de humedad mucho más baja tras el ensayo que la EFRP. En cuanto a las propiedades mecánicas tras el ensayo, el módulo de la EFRL es un 15 % superior al de la espuma de referencia, mientras que en el caso de la EFRP dicho módulo es un 31 % mayor. En relación a la tensión máxima, la EFRL muestra un valor un 52 % superior al de la espuma de referencia y la EFRP tan sólo un 18 % mayor. Por lo tanto, según los resultados obtenidos para las propiedades de los materiales tras el ensayo de envejecimiento, en líneas generales la EFRL muestra menor densidad y en conjunto mejores propiedades mecánicas.

A la vista de los resultados obtenidos, la mejor espuma fenólica reforzada de las formuladas en este trabajo para su aplicación como aislante de alta densidad ha resultado ser la EFRL con un 8,5 % de lignosulfonato cálcico. Se trata de la espuma que presenta la mejor combinación de propiedades mecánicas antes y después de su envejecimiento, requiere una menor concentración de agente espumante en su formulación y muestra una reducción en la friabilidad y en la absorción de humedad de la espuma en relación a la espuma sin reforzar mucho mayor que en el caso de la EFRP.







5 CONCLUSIONES



---

**Capítulo 5**  
**CONCLUSIONES**

---

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación se pueden extraer las siguientes conclusiones:

**1. Formulación de la espuma fenólica**

- La formación de burbujas en el sistema de formulación de la espuma promovida por la velocidad de agitación da lugar a materiales con celdas de menor tamaño y con densidades y propiedades mecánicas más bajas.

- 
- Al aumentar la concentración de agente espumante se incrementa el contenido de gas y se favorece la coalescencia entre las burbujas en el sistema de formulación, obteniéndose materiales con un mayor tamaño de celda y menos densos y resistentes mecánicamente.
  - Las condiciones de operación seleccionadas para la formulación de una espuma fenólica destinada a aplicarse como aislante térmico de alta densidad ( $\rho = 120 \text{ kg/m}^3$ ) fueron una velocidad de agitación de 820 rpm y una concentración de agente espumante del 3 %. El módulo y la tensión máxima de compresión para la espuma fenólica formulada en esas condiciones óptimas son 12,47 y 0,496 MPa, respectivamente.

## **2. Formulación de las espumas fenólicas reforzadas con lignosulfonato cálcico y con partículas de *Pinus radiata***

- El lignosulfonato cálcico y las partículas de *Pinus radiata* favorecen la formación de burbujas en el sistema de formulación de la espuma, lo que da lugar a espumas con un menor tamaño de celda y menos densas.
- El efecto de incrementar la concentración de agente espumante sobre el tamaño de celda y la densidad aparente de las espumas reforzadas coincide con el obtenido para la espuma fenólica sin reforzar, la de referencia.
- Las propiedades mecánicas de los materiales reforzados decrecen al incrementar el porcentaje de refuerzo y la concentración de agente espumante debido a que disminuye la densidad.
- Las correlaciones obtenidas en el diseño de experimentos permiten comparar las propiedades mecánicas de las espumas reforzadas con distintos porcentajes de refuerzo y la misma densidad que la espuma de referencia formulada en las condiciones óptimas ( $\rho = 120 \text{ kg/m}^3$ ). El porcentaje de refuerzo que

---

proporciona las mejores propiedades mecánicas al material es de un 8,5 % en el caso de la EFRL y de un 1,5 % para la EFRP.

- El módulo de compresión de la EFRL y de la EFRP formuladas con los porcentajes de refuerzo óptimos tiene un valor de 18,23 y 18,92 MPa, un 44 y un 49 % superiores, respectivamente, al valor del módulo de la EF. La tensión máxima de compresión de esas espumas es de 0,897 y 0,628 MPa, un 81 y un 27 % superiores, respectivamente, al valor de la tensión máxima de la EF.
- La concentración de agente espumante requerida para la formulación de la espuma fenólica se reduce con la incorporación de los refuerzos. En el caso de la EFRL formulada en las condiciones óptimas la concentración de agente espumante disminuye hasta en un 30 %, mientras que en el caso de la EFRP dicha reducción se cifra en un 7 %.

### 3. Caracterización de las espumas fenólicas reforzadas ( $\rho = 120 \text{ kg/m}^3$ )

- La incorporación de lignosulfonato cálcico disminuye la friabilidad de la espuma fenólica debido a sus propiedades aglutinantes. Sin embargo, las partículas de *Pinus radiata* producen defectos en la estructura del material, incrementando su friabilidad.
- La incorporación de los refuerzos estudiados en la espuma fenólica prácticamente no influye sobre la estabilidad térmica del material.
- La naturaleza menos hidrófila de los refuerzos utilizados frente a la de la matriz fenólica disminuye la humedad de equilibrio de la espuma. Asimismo, el lignosulfonato cálcico y las partículas de *Pinus radiata* incrementan el coeficiente de difusión de la espuma fenólica, lo que se asocia a la aparición de nuevos canales en el material. Las curvas de la cinética de absorción de

---

humedad de las distintas espumas reforzadas se ajustan a las curvas predichas por el modelo de Fick.

- La humedad absorbida por las espumas tras el ensayo de envejecimiento incrementa su densidad aparente. Las propiedades mecánicas de todos los materiales disminuyen considerablemente tras el ensayo de envejecimiento, lo que se atribuye a la plastificación y al deterioro que experimentan los materiales a lo largo de este ensayo. El tamaño de celda de las espumas no se ve afectado por el envejecimiento higrotérmico.
- La EFRL reforzada con un 8,5 % de lignosulfonato cálcico es la espuma que presenta las mejores características. Muestra la mejor combinación de propiedades mecánicas antes y después de ser envejecida, la mayor disminución en la concentración de agente espumante requerida para su formulación y la menor friabilidad y absorción de humedad.







## 6 BIBLIOGRAFÍA



---

## Capítulo 6

### BIBLIOGRAFÍA

---

Abdel Hakim, A. A., Nassar, M., Emam, A., Sultan, M. (2011). "Preparation and characterization of rigid polyurethane foam prepared from sugar-cane bagasse polyol". *Materials Chemistry and Physics* 129(1–2): 301-307.

Abdelmouleh, M., Boufi, S., Belgacem, M. N., Dufresne, A. (2007). "Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading". *Composites Science and Technology* 67(7-8): 1627-1639.

- 
- Adler, E. (1977). "Lignin chemistry-past, present and future". *Wood Science and Technology* 11(3): 169-218.
- Albano, C., Ichazo, M., González, J., Delgado, M., Poleo, R. (2001). "Effects of filler treatments on the mechanical and morphological behavior of PP+wood flour and PP+sisal fiber". *Materials Research Innovations* 4: 284-293.
- Alonso, M. V., Auad, M. L., Nutt, S. (2006a). "Short-fiber-reinforced epoxy foams". *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* 37(11): 1952-1960.
- Alonso, M. V., Auad, M. L., Nutt, S. R. (2006b). "Modeling the compressive properties of glass fiber reinforced epoxy foam using the analysis of variance approach". *Composites Science and Technology* 66(13): 2126-2134.
- Alonso, M. V., Auad, M. L., Sorathina, U., Marcovich, N. E., Nutt, S. R. (2006c). "Barrier properties for short-fiber-reinforced epoxy foams". *Journal of Applied Polymer Science* 102: 3266-3272.
- Andrews, E. W., Gibson, L. J., Ashby, M. F. (1999). "The creep of cellular solids". *Acta Materialia* 47(10): 2853-2863.
- Araújo, J. R., Waldman, W. R., De Paoli, M. A. (2008). "Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect". *Polymer Degradation and Stability* 93(10): 1770-1775.
- Ashida, K. Y., Iwasaki, K. (1995). "Thermosetting foams". *Handbook of Plastic Foams: Types, Properties, Manufacture and Applications*. Nueva Jersey, Noyes Publications: 13-220.
- Ashori, A. (2008). "Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries!". *Bioresource Technology* 99(11): 4661-4667.

- 
- ASTM (1999). Standar Test Method for Response of Rigid Cellular Plastics to Thermal and Humid Aging. D2126.
- ASTM (2000a). Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Cellular Plastics D1621.
- ASTM (2000b). Standard Test Method for Tumbling Friability of Preformed Block-Type Thermal Insulation. C421.
- ASTM (2003). Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics. D1622.
- ASTM (2004). Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials. D5229.
- Athijayamani, A., Thiruchitrambalam, M., Natarajan, U., Pazhanivel, B. (2009). "Effect of moisture absorption on the mechanical properties of randomly oriented natural fibers/polyester hybrid composite". *Materials Science and Engineering-A* 517(1–2): 344-353.
- Auad, M. L., Zhao, L., Shen, H., Nutt, S. R., Sorathia, U. (2007). "Flammability properties and mechanical performance of epoxy modified phenolic foams". *Journal of Applied Polymer Science* 104: 1399-1407.
- Avérous, L., Le Digabel, F. (2006). "Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers". *Carbohydrate Polymers* 66(4): 480-493.
- Azwa, Z. N., Yousif, B. F., Manalo, A. C., Karunasena, W. (2013). "A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres". *Materials & Design* 47: 424-442.

- 
- Babrauskas, V. (1984). "Development of the cone calorimeter-A bench scale heat release rate. Apparatus based on oxygen consumption". *Fire and Materials* 8: 81-95.
- Backns, J. K. (2004). "Rigid polyurethane foams". *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*. Munich, Hanser: 121-140.
- Bakare, I. O., Okieimen, F. E., Pavithran, C., Abdul Khalil, H. P. S., Brahmakumar, M. (2010). "Mechanical and thermal properties of sisal fiber-reinforced rubber seed oil-based polyurethane composites". *Materials & Design* 31(9): 4274-4280.
- Balart, R., López, J., García, D., Parres, F. (2004). "Técnicas Experimentales de Análisis Térmico de Polímeros". Valencia, Universidad Politécnica de Valencia.
- Banhart, J. (2001). "Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams". *Progress in Materials Science* 46(6): 559-632.
- Bao, L.-R., Yee, A. F. (2002). "Moisture diffusion and hygrothermal aging in bismaleimide matrix carbon fiber composites-part I: uni-weave composites". *Composites Science and Technology* 62(16): 2099-2110.
- BCC Research, M. F. (2010). *Polymeric foams*.
- Ben, G., Shoji, A. (2005). "Pultrusion techniques and evaluations of sandwich beam using phenolic foam composite". *Advanced Composite Materials* 14(3): 277-288.
- Ben, G., Shoji, A., Souma, M. (2005). "Development and evaluation of FRP sandwich beams containing glass fibers into phenolic foam core". *Sandwich Structures 7: Advancing with Sandwich Structures and Materials*. Alberg, Springer Netherlands: 1007-1016.

- 
- Bénézet, J.-C., Stanojlovic-Davidovic, A., Bergeret, A., Ferry, L., Crespy, A. (2012). "Mechanical and physical properties of expanded starch, reinforced by natural fibres". *Industrial Crops and Products* 37(1): 435-440.
- Benning, C. J. (1969). "Plastic Foams: The Physics and Chemistry of Product Performance and process Technology". Nueva York, Wiley-Interscience: 423-446.
- Besednjak, A. (2005). "Materiales Compuestos: Procesos de Fabricación de Embarcaciones". Barcelona, Edicions UPC.
- Bledzki, A. K., Faruk, O. (2004). "Creep and impact properties of wood fibre–polypropylene composites: influence of temperature and moisture content". *Composites Science and Technology* 64(5): 693-700.
- Bledzki, A. K., Jaszkiwicz, A. (2010). "Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres-A comparative study to PP". *Composites Science and Technology* 70(12): 1687-1696.
- Bledzki, A. K., Omar, F. (2006). "Influence of different endothermic foaming agents on microcellular injection moulded wood fibre reinforced PP composites". *Cellular Polymers* 25(3): 143-158.
- Bledzki, A. K., Zhang, W., Chate, A. (2001). "Natural-fibre-reinforced polyurethane microfoams". *Composites Science and Technology* 61(16): 2405-2411.
- Bonniau, P., Bunsell, A. R. (1981). "A comparative study of water absorption theories applied to glass epoxy composites". *Journal of Composite Materials* 15(3): 272-293.
- Boonprasertpoh, A., Pentrakoon, D., Chawasiri, W. (2010). "Properties of polyethylene foam incorporated with extracted lignin from pulping black liquor". *Materials Science Forum* 654-656: 2289-2292.

- 
- Boubakri, A., Elleuch, K., Guermazi, N., Ayedi, H. F. (2009). "Investigations on hygrothermal aging of thermoplastic polyurethane material". *Materials & Design* 30(10): 3958-3965.
- Box, G. E. P., Hunter, W. G., Hunter, J. S. (2008). "Estadística para Investigadores: Diseño, Innovación y Descubrimiento". Barcelona, Reverté.
- Bursali, N., Ertunc, S., Akay, B. (2006). "Process improvement approach to the saponification reaction by using statistical experimental design". *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 45(11): 980-989.
- Cardoso, E. C. L., Lugão, A. B., Andrade E. Silva, L. G. (1998). "Crosslinked polyethylene foams, via EB radiation". *Radiation Physics and Chemistry* 52(1-6): 197-200.
- Carvalho, G., Frollini, E. (2002). "Lignin in phenolic closed cell foams: thermal stability and apparent density". *Journal of Macromolecular Science Part A-Pure and Applied Chemistry* A39(7): 643-656.
- Carvalho, G., Frollini, E., dos Santos, W. N. (1996). "Thermal conductivity of polymers by hot-wire method". *Journal of Applied Polymer Science* 62: 2281-2285.
- Carvalho, G., Pimenta, J. A., dos Santos, W. N., Frollini, E. (2003). "Phenolic and lignophenolic closed cells foams: thermal conductivity and other properties". *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 42(4): 605-626.
- Cazacu, G., Pascu, M. C., Profire, L., Kowarski, A. I., Mihaes, M., Vasile, C. (2004). "Lignin role in a complex polyolefin blend". *Industrial Crops and Products* 20(2): 261-273.

- 
- Ciobanu, C., Ungureanu, M., Ignat, L., Ungureanu, D., Popa, V. I. (2004). "Properties of lignin–polyurethane films prepared by casting method". *Industrial Crops and Products* 20(2): 231-241.
- Colloca, M., Gupta, N., Porfiri, M. (2013). "Tensile properties of carbon nanofiber reinforced multiscale syntactic foams". *Composites Part B-Engineering* 44(1): 584-591.
- Cui, G., Fan, H., Xia, W., Ai, F., Huang, J. (2008). "Properties of lignin-polyurethane films prepared by casting method". *Industrial Crops and Products* 20: 231-240.
- Demir, H., Sipahioğlu, M., Balköse, D., Ülkü, S. (2008). "Effect of additives on flexible PVC foam formation". *Journal of Materials Processing Technology* 195(1-3): 144-153.
- Desai, A., Auad, M. L., Shen, H., Nutt, S. R. (2008a). "Mechanical behavior of hybrid composite phenolic foam". *Journal of Cellular Plastics* 44: 15-35.
- Desai, A., Nutt, S. R., Alonso, M. V. (2008b). "Modeling of fiber-reinforced phenolic foam". *Journal of Cellular Plastics* 44: 391-413.
- Desai, A. A., Basbagill, J., Alonso, M. V., Nutt, S. R. (2010). "Diffusivity and climatic simulation of hybrid foams.". *Journal of Cellular Plastics* 46: 461-478.
- Dias, D. B., de Andrade e Silva, L. G. (2007). "Polyethylene foams cross-linked by electron beam". *Radiation Physics and Chemistry* 76(11-12): 1696-1697.
- Droin-Josserand, A., Taverdet, J. L., Vergnaud, J. M. (1989). "Modelling the process of moisture absorption in three dimensions by wood samples of various shapes: cubic, parallelepipedic". *Wood Science and Technology* 23(3): 259-271.

---

Dyplast Products (2012). Datasheet. DyTherm Phenolic Rigid Foam Insulation.

Evans, P. D., Owen, N. L., Schmid, S., Webster, R. D. (2002). "Weathering and photostability of benzoylated wood". *Polymer Degradation and Stability* 76(2): 291-303.

Feih, S., Mathys, Z., Mathys, G., Gibson, A. G., Robinson, M., Mouritz, A. P. (2008). "Influence of water content on failure of phenolic composites in fire". *Polymer Degradation and Stability* 93: 376-382.

Ferrigno, T. H. (1967). "Rigid Plastic Foams". Nueva Jersey, Reinhold Publishing Corporation.

Fu, J., Choonghee, J., Naguib, H. E. (2005). "Effect of processing parameters on cellular structures and mechanical properties of PMMA microcellular foams". *Cellular Polymers* 24(4): 177-195.

Gardziella, A., Pilato, L. A., Knop, A. (2000). "Phenolic Resins. Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology. ". Alemania, Springer.

Gassan, J., Bledzki, A. K. (1997). "Effect of moisture content on the properties of silanized jute-epoxy composite". *Polymer Composites* 18: 179-184.

General Plastics Manufacturing Company (GP) (2004). Datasheet. LAST-A-FOAM FR-10108 Rigid Polyurethane Foam.

Gibson, L. J., Ashby, M. F. (1982). "The mechanics of three-dimensional cellular materials". *Proceedings of the Royal Society A* 382: 43-59.

Gibson, L. J., Ashby, M. F. (1997). "Cellular Solids: Structure and properties". Cambridge, Cambridge University Press.

- 
- Glasser, W. G. (2009). "Lignin-retrospect and prospect". 237<sup>th</sup> ACS National Meeting, 22-26 Marzo, Salt Lake City (Estados Unidos).
- Global Industry Analyst Inc., G. (2011). *Polymeric Foams-A Global Strategic Business Report*.
- Groover, M. (1997). "Fundamentos de Manufactura Moderna. Materiales, Procesos y Sistemas". Méjico, Pearson. Prentice Hall.
- Gu, R., Sain, M. M., Konar, S. K. (2013). "A feasibility study of polyurethane composite foam with added hardwood pulp". *Industrial Crops and Products* 42: 273-279.
- Guan, J., Hanna, M. A. (2004). "Functional properties of extruded foam composites of starch acetate and corn cob fiber". *Industrial Crops and Products* 19(3): 255-269.
- Guo, G., Rizvi, G.M., and Park, C.B., (2008). "Wood-polymer composite foams". *Wood Polymer Composites*. Cambridge, Woodhead Publishing Ltd.: 227-256.
- Gupta, N., Woldesenbet, E. (2003). "Hygrothermal studies on syntactic foams and compressive strength determination". *Composite Structures* 61(4): 311-320.
- Haq, M., Burgueño, R., Mohanty, A. K., Misra, M. (2008). "Hybrid bio-based composites from blends of unsaturated polyester and soybean oil reinforced with nanoclay and natural fibers". *Composites Science and Technology* 68(15-16): 3344-3351.
- Hatakeyema, H., Tanamachi, N., Matsumura, H., Hirose, S., Hatakeyama, T. (2005). "Bio-based polyurethane composite foams with inorganic fillers studied by thermogravimetry". *Thermochimica Acta* 431(1-2): 155-160.
- Herrington, R., Broos, R., Knaub, P. (2004). "Flexible polyurethane foams". *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology* Munich, Hanser: 55-109.

---

Hilyard, N. (1982). "Mechanics of Cellular Plastics". Londres, Macmillan.

Hu, L., Zhou, Y., Zhang, M., Liu, R. (2012). "Characterization and properties of a lignosulfonate-based phenolic foam". *BioResources* 7(1): 554-564.

Ichazo, M. N., Albano, C., González, J., Perera, R., Candal, M. V. (2001). "Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties". *Composite Structures* 54: 207-214.

Insulation & Buoyancy Services Limited IBSL (2009). Datasheet. Phenolic Foam Insulation.

Irausquín, I. A. (2012). "Caracterización mecánica de espumas metálicas y su aplicación en sistemas de absorción de energía". Tesis Doctoral, Madrid, Universidad Carlos III de Madrid.

Jarfelt, U., Rammäs, O. (2006). "Thermal conductivity of polyurethane foam-best performance". 10<sup>th</sup> International Symposium on District Heating and Cooling, 3-5 Septiembre, Hanover (Alemania).

Jawaid, M., Abdul Khalil, H. P. S. (2011). "Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: a review". *Carbohydrate Polymers* 86(1): 1-18.

Jiao, L., Xu, G., Wang, Q., Xu, Q., Sun, J. (2012). "Kinetics and volatile products of thermal degradation of building insulation materials". *Thermochimica Acta* 547: 120-125.

Joseph, P. V., Mathew, G., Joseph, K., Groeninckx, G., Thomas, S. (2003). "Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites". *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* 34(3): 275-290.

- 
- Kelly, P. T. (2004). "Phenolic foams". Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology. Munich, Hanser: 447-456.
- Kim, H. S., Plubrai, P. (2004). "Manufacturing and failure mechanisms of syntactic foam under compression". Composites Part A-Applied Science and Manufacturing 35(9): 1009-1015.
- Kim, J.-K., Hu, C., Woo, R. S. C., Sham, M.-L. (2005). "Moisture barrier characteristics of organoclay-epoxy nanocomposites". Composites Science and Technology 65(5): 805-813.
- Klempner, D. (2004). "Introduction". Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology. Munich, Hanser: 17-53.
- Kotresh, T. M., Indushekar, R., Subbulakshmi, M. S., Vijayalakshmi, S. N., Krishna Prasad, A. S., Gaurav, K. (2005). "Evaluation of foam/single and multiple layer Nomex fabric combinations in the cone calorimeter". Polymer Testing 24(5): 607-612.
- Krämer, R. H., Zammarano, M., Linteris, G. T., Gedde, U. W., Gilman, J. W. (2010). "Heat release and structural collapse of flexible polyurethane foam". Polymer Degradation and Stability 95(6): 1115-1122.
- Ku, H., Wang, H., Pattarachaiyakoop, N., Trada, M. (2010). "A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites". Composites Part B-Engineering 42(4): 856-873.
- Kumosa, L., Benedikt, B., Armentrout, D., Kumosa, M. (2004). "Moisture absorption properties of unidirectional glass/polymer composites used in composite (non-ceramic) insulators". Composites Part A-Applied Science and Manufacturing 35(9): 1049-1063.

- 
- Kuranska, M., Prociak, A. (2012). "Porous polyurethane composites with natural fibres". *Composites Science and Technology* 72(2): 299-304.
- Lacoste, C., Bassi, M. C., Pizzi, A., M.-P., L., Celzard, A., Fierro, V. (2013). "Pine tannin-based rigid foams: mechanical and thermal properties". *Industrial Crops and Products* 43: 245-250.
- Landrock, A. H. (1995). "Additives, fillers and reinforcements". *Handbook of Plastic Foams*. Nueva Jersey, Noyes Publications: 278-315.
- Lattuati-Derieux, A., Thao-Heu, S., Lavédrine, B. (2011). "Assessment of the degradation of polyurethane foams after artificial and natural ageing by using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and headspace-solid phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry". *Journal of Chromatography A* 1218(28): 4498-4508.
- Lee, S.-T., Park, C. B., Ramesh, N. S. (2007). "Polymeric Foams Science and Technology". Boca Raton, Taylor & Francis.
- Li, B., Shi, B., Zhou, N., Qin, X. (2009). "Effects of wood flour and foaming agent on properties of PVC/wood flour foamed composite". *Plastics Science and Technology* 37(5): 63-66.
- Li, Y., Liu, Z., Dong, X., Fu, Y., Liu, Y. (2012). "Comparison of decay resistance of wood and wood-polymer composite prepared by in-situ polymerization of monomers". *International Biodeterioration & Biodegradation* (doi:10.1016/j.ibiod.2012.03.013).
- Li, Y., Ragauskas, A. J. (2012). "Kraft lignin-based rigid polyurethane foam". *Journal of Wood Chemistry and Technology* 32(3): 210-224.

- 
- Lorenzetti, A., Modesti, M., Gallo, E., Schartel, B., Besco, S., Roso, M. (2012). "Synthesis of phosphinated polyurethane foams with improved fire behaviour". *Polymer Degradation and Stability* 97(11): 2364-2369.
- Low, Q.-X., Huang, W., Fu, X.-Z., Melnik, J., Luo, J.-L., Chuang, K. T., Sanger, A. R. (2011). "Copper coated nickel foam as current collector for H<sub>2</sub>S-containing syngas solid oxide fuel cells". *Applied Surface Science* 258(3): 1014-1020.
- Luo, X., Mohanty, A., Misra, M. (2013). "Lignin as a reactive reinforcing filler for water-blown rigid biofoam composites from soy oil-based polyurethane". *Industrial Crops and Products* 47: 13-19.
- Luong, D. D., Pinisetty, D., Gupta, N. (2013). "Compressive properties of closed-cell polyvinyl chloride foams at low and high strain rates: experimental investigation and critical review of state of the art". *Composites Part B-Engineering* 44(1): 403-416.
- Llorente, M. A., Horta, A. (1991). "Técnicas de Caracterización de Polímeros". Madrid, Universidad Nacional de Educación a Distancia. Ciencias Químicas.
- Marcovich, N. E., Reboredo, M. M., Aranguren, M. I. (1999). "Moisture diffusion in polyester-woodflour composites". *Polymer* 40(26): 7313-7320.
- Megiatto Jr, J. D., Silva, C. G., Rosa, D. S., Frollini, E. (2008). "Sisal chemically modified with lignins: correlation between fibers and phenolic composites properties". *Polymer Degradation and Stability* 93(6): 1109-1121.
- Mengeloglu, F., Matuana, L. M. (2003). "Mechanical properties of extrusion-foamed rigid PVC/wood-flour composites". *Journal of Vinyl & Additive Technology* 9(1): 26-31.
- Metz, B., Kuijpers, L., Solomon, S., Andersen, S. O., Davidson, O., Pons, J., Jager, D. d., Kestin, T., Manning, M., Meyer, L. (2005). IPCC/TEAD Special Report:

- 
- Safeguarding the Ozone Layer and the Globalclimate System. Cambridge (Reino Unido).
- Mills, N. J. (2007). "Polymer Foams Handbook. Engineering and Biomechanics Applications and Design Guide". Amsterdam, Butterworth-Heinemann.
- Miravete, A., Larrodé, E., Castejón, L., Clemente, R. (2000). "Materiales Compuestos". Zaragoza, Miravete de Marco, Antonio.
- Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L. T. (2005). "Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites". Boca Raton, Taylor & Francis.
- Montgomery, D. C. (1991). "Diseño y Análisis de Experimentos". Méjico D. F., Grupo Editorial Iberoamérica.
- Morandim-Giannetti, A. A., Agnelli, J. A. M., Lanças, B. Z., Magnabosco, R., Casarin, S. A., Bettini, S. H. P. (2012). "Lignin as additive in polypropylene/coir composites: thermal, mechanical and morphological properties". *Carbohydrate Polymers* 87(4): 2563-2568.
- Muhamad Nor, M. A. A., Hong, L. C., Arifin Ahmad, Z., Md Akil, H. (2008). "Preparation and characterization of ceramic foam produced via polymeric foam replication method". *Journal of Materials Processing Technology* 207(1–3): 235-239.
- Narasimman, R., Prabhakaran, K. (2012). "Preparation of low density carbon foams by foaming molten sucrose using an aluminium nitrate blowing agent". *Carbon* 50(5): 1999-2009.
- Neagu, R. C., Cuénoud, M., Berthold, F., Bourban, P.-E., Gamstedt, E. K., Lindström, M., Manson, J.-A. E. (2009). "Processing and mechanical properties of novel wood fibre

- composites foams". 17<sup>th</sup> International Conference on Composite Materials, 27-31 Julio, Edinburgo (Reino Unido).
- Okoroafor, M. O., Frisch, K. C. (1995). "Introduction to foams and foam formation". Handbook of Plastic Foams. Nueva Jersey, Noyes Publications: 1-10.
- Oksman, K., Wallstrom, L., Bergeret, L. A., Filho, R. D. T. (2002). "Morphology and mechanical properties of unidirectional sisal-epoxy composites". Journal of Applied Polymer Science 84: 2358-2365.
- Orpin, M. R. (2000). "The use of syntactic phenolic laminates and foams in ultra low density structures for weight and fire critical composite applications". 8<sup>th</sup> International Conference on Fibre Reinforced Composites 13-15 Septiembre, Newcastle (Reino Unido).
- Ouyang, X., Qiu, X., Chen, P. (2006). "Physicochemical characterization of calcium lignosulfonate-A potentially useful water reducer". Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects 282-283: 489-497.
- Park, C., Nutt, S. R. (2001). "Anisotropy and strain localization in steel foam". Materials Science and Engineering-A 299(1-2): 68-74.
- Park, C. B., Ed. (2004). "Wood flour composite foams". Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology. Munich, Hanser: 409-446.
- Peña, D. (2002). "Regresión y Diseño de Experimentos". Madrid, Alianza Editorial.
- Petchwattana, N., Covavisaruch, S. (2011). "Influences of particle sizes and contents of chemical blowing agents on foaming wood plastic composites prepared from poly(vinyl chloride) and rice hull". Materials & Design 32(5): 2844-2850.

- 
- Pilato, L. (2010). "Phenolic Resins: a Century of Progress". Alemania, Springer.
- Riahi, F., Doufnoune, R., Bouremel, C. (2007). "Substitution of pentane by mineral clay as a blowing agent for phenolic foam". *International Journal of Polymeric Materials* 56: 929-938.
- Ribeiro da Silva, V., Mosiewicki, M. A., Yoshida, M. I., Coelho da Silva, M., Stefani, P. M., Marcovich, N. E. (2013). "Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash I: synthesis and physical chemical characterization". *Polymer Testing* 32(2): 438-445.
- Rickle, G. K., Denslow, K. R. (1988). "The effect of water on phenolic foam cell structure". *Journal of Cellular Plastics* 24: 70-78.
- Rizvi, G. M., Guo, G., Park, C. B., Kim, Y. S. (2005). "Critical issues in extrusion foaming of plastic/wood fiber composites (review)". *Cellular Polymers* 24(6): 347-362.
- Roberts, A. P., Garboczi, E. J. (2001). "Elastic moduli of model random three-dimensional closed-cell cellular solids". *Acta Materialia* 49(2): 189-197.
- Roberts, J. C. (2007). "The Chemistry of Paper". Cambridge, RSC Paperbacks.
- Rocha, N., Kazlauciusas, A., Gil, M. H., Gonçalves, P. M., Guthrie, J. T. (2009). "Poly(vinyl chloride)-wood flour press mould composites: the influence of raw materials on performance properties". *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* 40(5): 653-661.
- Rodrigue, D., Souici, S., Twite-Kabamba, E. (2006). "Effect of wood powder on polymer foam nucleation". *Journal of Vinyl & Additive Technology* 12(1): 19-24.

- 
- Rodríguez-Pérez, M. A., Lobos, J., Pérez-Muñoz, C. A., Saja, J. A. d., González, L., Carpio, B. M. A. d. (2010). "Mechanical behaviour at low strains of LDPE foams with cell sizes in the microcellular range: advantages of using these materials in structural elements". *Cellular Polymers* 27: 347-362.
- Rosato, D., Rosato, D. (2004). "Reinforced Plastics Handbook". Oxford, Elsevier.
- Ruiz-Herrero, J. L., Rodríguez-Pérez, M. A., de Saja, J. A. (2005). "Effective diffusion coefficient for the gas contained in closed cell polyethylene-based foams subjected to compressive creep tests". *Polymer* 46(9): 3105-3110.
- Sahagún, J. (1997). "Métodos de Microscopía Electrónica de Barrido en Biología". Santander, Universidad de Cantabria.
- Saiz, C. (2012). "Fabricación de materiales celulares mejorados basado en poliolefinas. Relación procesado-composición-estructura-propiedades". Tesis Doctoral, Valladolid, Universidad de Valladolid.
- Sarier, N., Onder, E. (2007). "Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials". *Thermochimica Acta* 454(2): 90-98.
- Satyanarayana, K. G., Arizaga, G. G. C., Wypych, F. (2009). "Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview". *Progress in Polymer Science* 34(9): 982-1021.
- Saunders, J. H., Klempner, D. (2004). "Fundamentals of foam formation". *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology* Munich, Hanser: 5-15.
- Seo, D., Youn, J. R. (2005). "Numerical analysis on reaction injection molding of polyurethane foam by using a finite volume method". *Polymer* 46(17): 6482-6493.

- 
- Shen, H., Lavoie, A. J., Nutt, S. R. (2003). "Enhanced peel resistance of fiber reinforced phenolic foams". *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* 34(10): 941-948.
- Shen, H., Nutt, S. (2003). "Mechanical characterization of short fiber reinforced phenolic foam". *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* 34(9): 899-906.
- Shutov, F. A. (2004). "Cellular structure and properties of foamed polymers". *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*. Munich, Hanser: 17-53.
- Shutov, F. A., Visco, D. P. (2004). "Blowing agents for polymeric foams". *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*. Munich, Hanser: 505-548.
- Singh, S. N. (2004). "Blowing agents". *Handbook of Polymer Foams*. Shawbury, Rapra Technology Limited: 9-36.
- Sliwa, F., El Bounia, N.-E., Marin, G., Charrier, F., Malet, F. (2012). "A new generation of wood polymer composite with improved thermal stability". *Polymer Degradation and Stability* 97(4): 496-503.
- Smith, W. F., Hashemi, J. (2006). "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales". Méjico, Mc Graw Hill.
- Sobczak, L., Lang, R. W., Haider, A. (2012). "Polypropylene composites with natural fibers and wood—General mechanical property profiles". *Composites Science and Technology* 72(5): 550-557.
- Sonnenschein, M., Wendt, B. L., Schrock, A. K., Sonney, J.-M., Ryan, A. J. (2008). "The relationship between polyurethane foam microstructure and foam aging". *Polymer* 49(4): 934-942.

- Soykeabkaew, N., Supaphol, P., Rujiravanit, R. (2004). "Preparation and characterization of jute- and flax-reinforced starch-based composite foams". *Carbohydrate Polymers* 58(1): 53-63.
- Spontón, M. E. (2008). "Resinas epoxy y benzoxazinas fosforadas y sililadas retardantes a la llama". Tesis Doctoral, Tarragona, Universitat Rovira i Virgili.
- Springer, G. S. (1988). "Environmental Effects on Composite Materials". Lancaster, Technomic Publishing Company.
- Strawder, G., Hosur, M. V., Jeelani, S. (2010). "Thermal and mechanical studies of wood flour reinforced polyurethane composites". 25<sup>th</sup> Thechnical Conference of the American Society for Composites and 14<sup>th</sup> US-Japan Conference on Composite Materials, 20-22 Septiembre, Dayton (Estados Unidos).
- Sugita, Y., Winkelmann, C., La Saponara, V. (2010). "Environmental and chemical degradation of carbon/epoxy lap joints for aerospace applications, and effects on their mechanical performance". *Composites Science and Technology* 70(5): 829-839.
- Sun, Z., Wei, X., Han, Y., Tong, S., Hu, X. (2013). "Complete dechlorination of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution on palladium/polymeric pyrrole-cetyl trimethyl ammonium bromide/foam-nickel composite electrode". *Journal of Hazardous Materials* 244–245: 287-294.
- Tagliavia, G., Porfiri, M., Gupta, N. (2012). "Influence of moisture absorption on flexural properties of syntactic foams". *Composites Part B-Engineering* 43(2): 115-123.
- Tan, S. N., Fornasiero, D., Sedev, R., Ralston, J. (2006). "The interfacial conformation of polypropylene glycols and their foam properties". *Minerals Engineering* 19(6–8): 703-712.

- 
- Throne, J. L. (1996). "The foaming process". Thermoplastic Foams. Hinckley, Sherwood Publishers: 275-330.
- Tomani, P. (2010). "Lignin in fuel applications". 43<sup>rd</sup> Pulp and Paper International Congress and Exhibition, 4-6 Octubre, Sao Paulo (Brasil).
- Tondi, G., Pizzi, A. (2009). "Tannin-based rigid foams: characterization and modification". Industrial Crops and Products 29(2-3): 356-363.
- Vallejos, M. E. (2006). "Aprovechamiento integral del *Cannabis sativa* como material de refuerzos/carga del polípropileno". Tesis Doctoral, Gerona, Universitat de Girona.
- van der Veen, I., de Boer, J. (2012). "Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis". Chemosphere 88(10): 1119-1153.
- Vilar, J. M. (2006). "Modelos Estadísticos Aplicados". La Coruña, Universidade da Coruña.
- Wan, Y. Z., Luo, H., He, F., Liang, H., Huang, Y., Li, X. L. (2009). "Mechanical, moisture absorption, and biodegradation behaviours of bacterial cellulose fibre-reinforced starch biocomposites". Composites Science and Technology 69(7-8): 1212-1217.
- Wang, W., Sain, M., Cooper, P. A. (2006). "Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites". Composites Science and Technology 66(3-4): 379-386.
- Whittington, L. R. (1978). "Whittington's Dictionary of Plastics". Westport, The Society of Plastic Engineers, Technomic Publishing Co.
- Wool, R. P. (2005). "Lignin polymers and composites". Bio-Based Polymers and Composites. Burlington, Academic Press: 551-598.

- 
- Wouterson, E. M., Boey, F. Y. C., Hu, X., Wong, S.-C. (2007). "Effect of fiber reinforcement on the tensile, fracture and thermal properties of syntactic foam". *Polymer* 48(11): 3183-3191.
- Yacoub, F., MacGregor, J. F. (2003). "Analysis and optimization of a polyurethane reaction injection molding (RIM) process using multivariate projection methods". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 65(1): 17-33.
- Yamsaengsung, W., Sombatsompop, N. (2009). "Effect of chemical blowing agent on cell structure and mechanical properties of EPDM foam, and peel strength and thermal conductivity of wood/NR composite-EPDM foam laminates". *Composites Part B-Engineering* 40(7): 594-600.
- Yang, C. G., Xu, L., Chen, N. (2007). "Thermal expansion of polyurethane foam at low temperature". *Energy Conversion and Management* 48(2): 481-485.
- Yun, M. S., Lee, W. I. (2008). "Analysis of bubble nucleation and growth in the pultrusion process of phenolic foam composites". *Composites Science and Technology* 68(1): 202-208.
- Zhang, J.-y., Fu, Y.-m., Zeng, X.-m. (2006). "Compressive properties of open-cell ceramic foams". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 16(2): 453-456.
- Zhao, W., Fierro, V., Pizzi, A., Du, G., Celzard, A. (2010). "Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part II: physical properties". *Materials Chemistry and Physics* 123(1): 210-217.
- Zhou, J., Yao, Z., Chen, Y., Wei, D., Wu, Y. (2013). "Thermomechanical analyses of phenolic foam reinforced with glass fiber mat". *Materials & Design* 51(0): 131-135.

---

Zhuang, X. W., Li, S. H., Ma, Y. F., Zhang, W., Xu, Y. Z., Wang, C. P., Chu, F. X. (2011). "Preparation and characterization of lignin-phenolic foam". *Advanced Materials Research* 236: 1014-1018.

Zhuang, Z. H., He, B., Yang, Z. G. (2010). "Preparation and characterisation of phenolic foam/HTAB-ATP nanocomposites". *Plastics, Rubber & Composites* 39(10): 460-464.