

ANÁLISIS DE LA RELACIÓN ENTRE DENSIDAD Y PROPIEDADES MECÁNICAS EN PELÍCULAS DE PVC EXPANDIDO CON MICROESFERAS TERMOPLÁSTICAS

ANALYSIS OF THE RELATIONSHIP BETWEEN DENSITY AND MECHANICAL PROPERTIES IN EXPANDED PVC FILMS WITH THERMOPLASTIC MICROSPHERES

Daniel Macías-Pelayo¹, Jan Mayen Chaires², Mayra del Angel Monroy³, Isabel Pereyra Laguna²

1 Posgrado CIATEQ A.C. San Luis Potosí, México. daniel01.macias@continental.com

2 CONACYT-Centro de Tecnología Avanzada (CIATEQ), Zona Industrial del Potosí, San Luis Potosí, S.L.P. CP 78395, México.

3 CIATEQ A.C. Centro de Tecnología Avanzada (CIATEQ), Zona Industrial del Potosí, San Luis Potosí, S.L.P. CP 78395, México. Tel. +52 444 824 0310

Recibido: 30/May/2023 – Revisando: 12/Jun/2023 - Aceptado: 16/Nov/2023 - DOI: <https://doi.org/10.6036/NT10969>

To cite this article: MACIAS-PELAYO, Daniel, MAYEN-CHAIRÉS, Jan, DEL ANGEL-MONROY, Mayra et al. ANALYSIS OF THE RELATIONSHIP BETWEEN DENSITY AND MECHANICAL PROPERTIES IN EXPANDED PVC FILMS WITH THERMOPLASTIC MICROSPHERES. DYNA New Technologies, Jan.-Dec. 2024, vol. 11, n. 1, DOI: <https://doi.org/10.6036/NT10969>

ABSTRACT:

The production of artificial leather is critically important for the manufacture of various goods, such as vehicle interiors. This manufacturing process is typically carried out by "layer addition", and the final product is called "Supported Expanded Vinyl" or SEV. This process uses chemical foaming agents that degrade with heat to generate nitrogen and carbon gases.

Due to new environmental regulations, companies are opting for more sustainable measures such as thermoplastic microspheres that expand with heat. For foams expanded with this method, it is crucial to consider the viscoelastic properties at different expansion ratios as the product's performance in its application depends on these.

This paper describes the differences in the mechanical properties of the yield limit and rupture resistance of PVC foams expanded with a chemical agent and those expanded with a physical agent.

From the statistical analysis of the behavior of these properties at different densities, prediction models were obtained, and the statistical correlation between the factors and their responses was established.

Key words: thermoplastic microspheres, viscoelastic properties, mechanical properties.

RESUMEN:

The production of artificial leather is critically important for the manufacture of various goods, such as vehicle interiors. La producción de piel artificial se lleva a cabo por el proceso de "adición de capas" al producto final se le llama "Supported Expanded Vinil" o SEV, este proceso utiliza agentes espumantes químicos que se degradan con el calor para generar gases de nitrógeno y carbono.

Debido a nuevas regulaciones ambientales las empresas optan por medidas más sustentables como microesferas termoplásticas que se expanden con el calor. Para estas espumas es de suma importancia considerar las propiedades viscoelásticas a diferentes radios de expansión ya que el desempeño del producto en su aplicación depende de las mismas.

En este trabajo se describen las diferencias en las propiedades mecánicas del límite elástico y resistencia a la ruptura de las espumas de PVC expandidas con un agente químico y las expandidas con un agente físico.

A partir del análisis estadístico del comportamiento de dichas propiedades a diferentes densidades, se obtuvieron modelos de predicción y la correlación estadística entre los factores y sus respuestas.

Palabras clave: Microesferas termo-expandibles, propiedades viscoelásticas, propiedades mecánicas.

1.- INTRODUCCION

En la actualidad, las normativas ambientales y protección de la vida animal son cada vez más estrictas, por eso se están sustituyendo muchas materias primas que provienen de la cría y consumo de animales para la producción de artículos de uso común [1]. Es por ello, que productos poliméricos como la piel artificial han cobrado un nuevo sentido. La piel artificial vinílica es un material de ingeniería que ofrece una combinación única de propiedades mecánicas, térmicas y estéticas que superan a la piel natural [2]. Uno de los

desafíos en su fabricación es la obtención de una estructura uniforme y con un bajo peso comparado con la piel natural que permita una reducción en consumo de materias primas y ahorros en transporte, sin sacrificar las ventajas en sus propiedades mecánicas.

La piel artificial de PVC es el material más utilizado como sustituto en interiores automotrices, este material es complejo y se diseña de acuerdo con la aplicación específica dentro del automóvil. La construcción del material regularmente consta de capas poliméricas y un refuerzo textil.

El composito común está formado por cuatro capas, cada una tiene una función específica en el material, como se puede ver en la Figura 1. La capa de laca es diseñada para resistir abrasión con el objetivo de tener una buena sensación al tacto, seguido de la capa compacta de PVC que es la observada por el usuario final y la que está en contacto directo con la luz del sol, por lo cual está diseñada para resistir el calor y los ciclos de estiramiento-contracción durante su aplicación, la capa de espuma está diseñada con una densidad específica para que el espesor del material cumpla con la especificación del cliente sin aumentar el peso del composito, entre la capa de textil y la capa de espuma existe una capa de adhesivo que está diseñada para que exista una buena unión entre el textil-espuma de PVC y por último el textil el cual se define en función de las propiedades mecánicas que solicita el cliente, este último es el que tiene mayor influencia en las propiedades mecánicas del material.

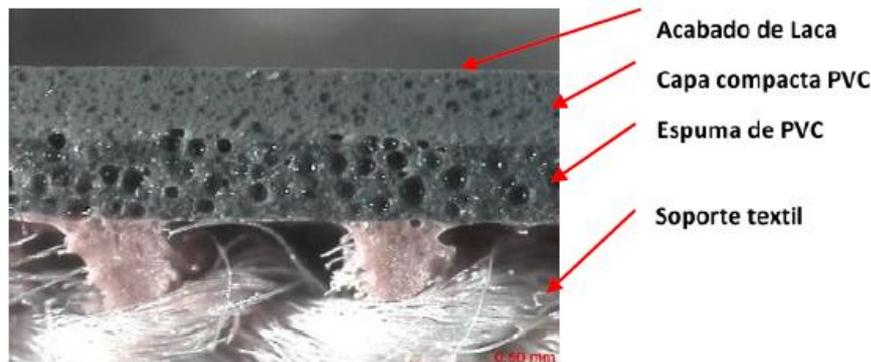


Figura 1. Descripción del material.

Las espumas poliméricas se caracterizan por su densidad, tamaño de celda promedio y densidad de celda, y se pueden clasificar en tres categorías de acuerdo con su: dureza, densidad y estructura de espuma. Las espumas poliméricas se pueden crear mediante el uso de agentes de espumado químico, o bien mediante el uso de agentes de espumado físico. [3]

Históricamente para la producción de la capa de espuma se han utilizado agentes espumantes químicos como las Azodicarbonamidas ($C_2H_4N_4O_2$), estas se degradan con el calor para formar gas que al descomponerse generan gases de nitrógeno y carbono [4]. En 2018 las regulaciones ambientales se actualizaron incluyendo a estos componentes en las listas de sustancias declarables y a ser evitadas debido a la emisión de gases de combustión durante la producción.

Actualmente las compañías optan por alternativas más sustentables, tales como agentes espumantes físicos la opción disponible en el mercado son las microesferas termoplásticas, éstas se expanden con el calor y pueden aumentar hasta 150 veces su diámetro, reduciendo la densidad y formando un material compuesto. Las microesferas termo-expandibles, son pequeñas partículas esféricas termoplásticas que consisten en carcasas de polímeros que encapsulan un gas [5]. El diámetro de partícula inicial de las microesferas varía de entre 2 a 15 μm . Las microesferas tienen propiedades mecánicas específicas dependiendo del polímero de la carcasa y el gas contenido en su interior. Se han utilizado microesferas huecas con una cubierta de resina acrílica termoplástica y un núcleo de alcanos para la elaboración de PE, PP y PS expandibles de alta calidad [3]., Al interactuar con la matriz polimérica de PVC resultan en sinergias importantes [6]. Otras ventajas del uso de las microesferas consisten en mejorar la resistencia térmica y bajas emisiones en campo [7] y acabado de la superficie del polímero expandido [8]

La microcápsulas termoexpandibles fueron inventadas por Dow Chemical Co. En 1970., están compuestas por un hidrocarburo en su núcleo de tamaño micrométrico y un termoplástico en su cubierta, Las Microcápsulas termoexpandibles generalmente se preparan mediante una polimerización por suspensión. El uso de las microesferas expandibles puede resolver problemas de calidad de la superficie de los materiales espumados. Ji Hyun Bu (15) usaron polyacrylonitrilo–methyl methacrylate para la superficie de la esfera y n-octano como agente de sople en microesferas preparadas en una polimerización por suspensión. En aquel estudio se usó

acrilonitrilo e hidroxipropil acrilato como monómeros e isooctano como agente de sople para preparar microcápsulas térmicamente expandibles a alta temperatura. En las microesferas con estructura core-shell, cuando la microesfera alcanza cierta temperatura, el centro (core) se descompone para generar gas y provocar que la carcasa de la microesfera se extienda para formar la celda. Al no haber gas en el ABS fundido, el "efecto de oleada de resorte" no se presenta y la calidad de la superficie del material de ABS espumado preparado utilizando la microesfera como agente espumante es ideal. [8]

En los procesos típicos de espumado, el polímero se somete a diversas cantidades de tensión/deformación, lo que puede inducir la nucleación celular y afectar la morfología celular final del polímero espumado. Se ha explorado los efectos de la tensión/deformación extensional en los comportamientos de espumado del poliestireno soplado con dióxido de carbono bajo varias condiciones de procesamiento. Se ha observado que la densidad celular aumenta con la aplicación de la tensión extensional, y este efecto es más evidente a bajas temperaturas de procesamiento y cuando se añade talco [9].

Cuando son sometidas a calentamiento, la presión interna del gas se incrementa al mismo tiempo que la carcasa se reblandece, resultando en un incremento de volumen. Las microesferas pueden expandirse hasta 150 veces su tamaño, dependiendo de la aplicación a la que serán sometidas. El gas permanece dentro de las esferas después de la expansión. [10]

La capacidad de expansión y la baja densidad resultante junto con una estructura de celda cerrada y una buena resiliencia a la compresibilidad hacen a este material una buena opción para producir la capa de espuma del SEV (Supported Expanded Vynil).

Es importante también que la expansión ocurra a una temperatura específica y pueda ser controlada. Por lo anterior, el perfil de expansión debe de ser considerado cuando se elige el tipo de microesfera a utilizar ver la Figura 2.

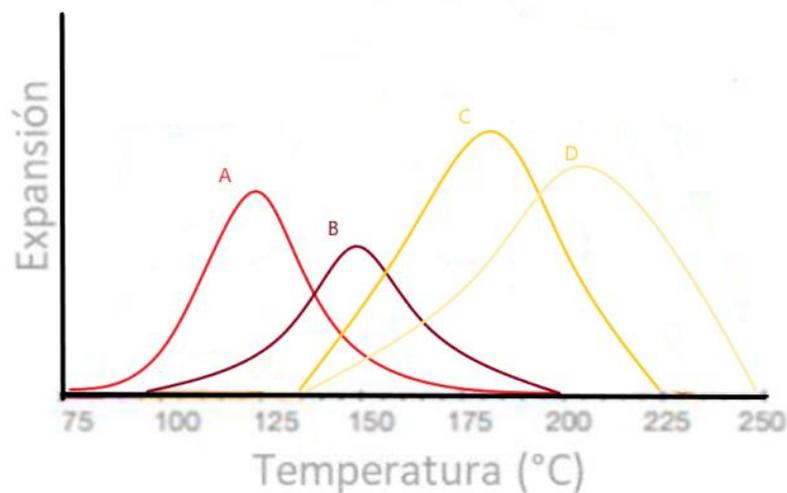


Figura 2. Figura ilustrativa de perfiles de expansión de varias microesferas comerciales.

Después de alcanzar el diámetro máximo a cierta temperatura de operación, las carcasas comienzan a colapsar y a fundirse, siendo incapaces de contener el gas en su interior, generando celdas grandes e irregulares [11]; por lo cual, para la selección de las esferas debe de considerarse el perfil térmico de los materiales analizado por DTGA[12].

Se ha reportado el estudio de la fabricación de microesferas térmicamente expandibles (TEM) con una carcasa de acrilonitrilo/copolímero de metacrilato de metilo y un núcleo de iso-octano, en donde el contenido de hidrocarburo en estas microcápsulas se predijo mediante análisis TGA, y el punto de ebullición del hidrocarburo se detectó mediante DSC a 190°C. Se utilizó tanto un agente espumante químico como microesferas térmicamente expandibles para producir espumas de polipropileno (PP). Las propiedades mecánicas de las espumas del PP disminuyeron a medida que se aumentó la cantidad de agentes espumantes, mientras que el peso de las muestras disminuyó. Las espumas del PP que contenían TEM mostraron propiedades mecánicas ligeramente superiores en comparación con las que contenían agente espumante químico. Esto se atribuyó a la presencia de huecos más pequeños y uniformemente distribuidos en la matriz polimérica [13].

Las microesferas tienen diferentes presentaciones como polvo, pellets o una mezcla acuosa dependiendo su aplicación, cada presentación tiene un efecto en el desempeño expansivo del material durante su procesamiento, por eso es importante tomar en cuenta la presentación inicial.

Las microesferas expandidas confieren un nuevo grado de elasticidad al material ya que son fáciles de comprimir por esfuerzos mecánicos. Cuando la presión de compresión es liberada las microesferas regresan a su volumen original; esta resiliencia permite que los materiales tengan resistencia a ciclos de carga y descarga de presión sin romperse o dañarse. Sin embargo, es importante considerar las propiedades viscoelásticas a diferentes temperaturas, ya que el comportamiento de las microesferas en el material varía según la energía que es suministrada.

Los agentes de expansión químicos tienen múltiples beneficios, siendo compuestos sólidos que al alcanzar temperaturas de procesamiento liberan gas para formar una estructura celular. Se pueden lograr estructuras de células tanto abiertas como cerradas, y estos agentes son aplicables a prácticamente cualquier polímero, tanto termoplástico como termoestable, ya sea de naturaleza orgánica o inorgánica [14].

En el estudio de Fujino *et al.* [15], se enfocan en comprender y mejorar la expansión de microesferas, compuestas por una cubierta de polímero y un núcleo de hidrocarburo líquido, en una matriz polimérica. Se desarrolló un modelo matemático que considera propiedades viscoelásticas, evaporación de hidrocarburos y difusión a través de la cubierta de polímero. Los resultados del modelo concuerdan con experimentos y se utilizan para diseñar microesferas de alta expansión. Se destacan las microesferas como capaces de expandirse significativamente y se menciona su uso en diversas aplicaciones, como la formulación de vinil plastisol. Se consideran aspectos como la forma esférica constante, uniformidad de la capa de polímero y propiedades del polímero estables durante la expansión, entre otros."

El uso de microesferas ofrece la ventaja de reducir las variables que se deben monitorizar durante el procesamiento. Una vez establecida la concentración y definidos los rangos de temperatura operativa, el manejo del proceso se simplifica. Por otro lado, con los agentes espumantes químicos, diversos factores influyen en la formación de una espuma plástica de células finas y estructura regular, incluyendo el tamaño de partícula del agente soplante, las características de dispersión del equipo de procesamiento de plástico empleado, la tasa de descomposición del agente soplante y la viscosidad en estado fundido de la resina procesada, además de la ya mencionada temperatura de operación [16].

En el ámbito de la investigación de materiales, se ha destacado el estudio de la relación entre la densidad y las propiedades mecánicas en películas de PLA expandido con microesferas. En este estudio, se investigaron diferentes contenidos de microesferas termoplásticas y agentes de soplado añadidos al poliláctico (PLA) a varias temperaturas de procesamiento. Se utilizó el EMS Tracel.G 6800 MS y se observó que, a temperaturas más altas, la densidad disminuye a un ritmo menor debido a la fuga del gas pentano contenido en las microesferas.

Se analizó la microesfera mediante TGA a diferentes temperaturas, relacionándola con la temperatura de máxima expansión (190°C). Después de esta temperatura, se observaron celdas más grandes e irregulares. Las altas temperaturas produjeron celdas grandes y deformadas debido a la expansión del polímero fundido y la formación de regiones cristalinas en las partes exteriores de la matriz polimérica, lo que redujo la difusión de gas y aumentó la velocidad de expansión [11].

En el estudio de Riou M. [17] se centran en comprender y modelar el proceso de espumado de termoplásticos utilizando microcápsulas termoplásticas (TEM). Se desarrolló un modelo de soplado termomecánico basado en comportamientos newtonianos, calibrado con datos experimentales de expansión de TEM en aire. Este modelo microscópico se combina con una simulación macroscópica no isotérmica para representar condiciones reales, obteniendo resultados coherentes con mediciones experimentales.

Las predicciones del modelo sugieren que la formación de espuma es suave dentro de la matriz para termoplásticos de baja viscosidad, pero se desplaza hacia el exterior en viscosidades mayores. La formación de espuma aumenta el caudal de extrusión, independientemente de la viscosidad de la matriz. Esto se debe a la alta viscosidad de la carcasa de las microesferas termoexpandibles que es similar en efecto a pesar de la diferencia en la viscosidad de la matriz.

Desde una perspectiva industrial, se destaca la importancia del control preciso de la temperatura durante el proceso. Además, el tiempo a alta temperatura y presión después de la matriz es esencial para alcanzar el máximo potencial de expansión de las TEM.

Existen también agentes espumantes químicos orgánicos que generan dióxido de carbono como gas principal. Los disponibles comercialmente suelen producir principalmente gas nitrógeno, y en ocasiones una mezcla con otros gases. Aunque el nitrógeno es un gas de expansión más eficiente debido a su baja velocidad de difusión a través del polímero en comparación con el dióxido de carbono, esta característica también puede representar una desventaja, ya que genera emisiones durante su uso. Algunos ejemplos de estos agentes espumantes químicos incluyen la azodicarbonamida, las sulfonilhidricidas, las sulfonil semicarbazidas y la dinitroso pentametileno tetramina [18]. Por lo tanto, el bicarbonato de sodio es el agente espumante químico inorgánico más comúnmente utilizado y suele estar disponible en varias calidades. Consecuentemente, cada vez que se emplea un nuevo lote, se necesitan realizar pruebas de caracterización, como la medición del tamaño de partícula y la pureza, lo que implica ajustes de proceso cada vez que se utiliza. Por el contrario, las microesferas ofrecen una calidad constante y minimizan los ajustes de proceso [19].

Las propiedades mecánicas de las espumas son fundamentalmente diferentes cuando se utiliza un agente químico o un agente físico, por lo que el objetivo de este trabajo es investigar cómo el uso de microesferas termoexpandibles, en lugar de agentes espumantes químicos convencionales en la capa de espuma de PVC afecta a las propiedades mecánicas de la piel artificial vinílica. Se espera que el uso de microesferas termo-expandibles proporcione una alternativa más segura y sostenible para la fabricación de piel artificial vinílica, con una mejora en las propiedades mecánicas al lograr una estructura uniforme y controlable.

También se describen los métodos utilizados para caracterizar las propiedades mecánicas de la piel artificial vinílica compuesta por microesferas termo-expandibles, y se compararán sus propiedades mecánicas con las de la piel artificial vinílica fabricada con agentes espumantes convencionales.

El análisis de las propiedades mecánicas involucra la medición de cómo un objeto responde a una fuerza externa, lo que genera interacciones de tipo tensorial con la deformación experimentada por la espuma. Entre las diversas pruebas disponibles, el ensayo de tracción uniaxial es el más comúnmente utilizado, ya que proporciona la mayor parte de la información necesaria para un análisis mecánico inicial de la espuma [18]. Este ensayo implica someter la espuma a un esfuerzo de deformación constante y registrar la fuerza requerida para cada nivel de deformación, usualmente hasta llegar al punto de ruptura. El resultado es una curva en la que el eje x representa la deformación del material, mientras que el eje y muestra la tensión aplicada. Para este estudio, los valores de importancia son el esfuerzo y la deformación en el límite elástico y en el punto de ruptura [20].

2.- MATERIALES Y METODOS →(Arial, negrita, 12, mayúscula)

2.1 PRODUCCIÓN DE PELÍCULA DE ESPUMA

Para la producción de la película de espuma, se elaboró una mezcla utilizando PVC en polvo con tamaños de partícula entre 60 y 100 micrómetros. Esta mezcla de PVC se combinó con un plastificante de ftalato comercial en una proporción de 55:45. Además, se incorporó un estabilizador orgánico a base de azufre para incrementar la resistencia térmica de la mezcla durante la exposición al calor. En el proceso, se realizaron experimentos variando las concentraciones de agentes espumantes, el gráfico resultante se presenta Figura 4, donde se presenta la relación entre la densidad y las partes de agente espumante por cada 100 partes de resina. Para evaluar cómo estas concentraciones influyen en las propiedades mecánicas de las películas resultantes. Se anticipó que, a mayor concentración de agente espumante, la densidad de la película de espuma disminuiría. Esto se debe a que una mayor cantidad de agente espumante genera una cantidad incrementada de espacios libres de polímero durante la expansión del gas, resultando en una estructura de espuma más ligera y menos densa. Es crucial entender esta relación ya que permite ajustar y controlar las propiedades mecánicas de la película, asegurando que cumple con los requisitos específicos de desempeño y calidad necesarios para su aplicación.

La mezcla se realizó con un mezclador Pendraulik Disperlux LD 50. Realizando una incorporación inicial de la mezcla por 2 minutos a 150 rpm posteriormente se dejó reposar por 3 minutos para finalizar con un mezclado final a 350 rpm por 8 minutos, ver Figura 3. Una vez realizada la mezcla, se produce la película en un horno Mathis LABCOATER LTE-S (Figura 3a), con un espesor de capa de 0.3 mm. La muestra se procesa a una temperatura de 200 °C en un tiempo de ciclo total de 2 minutos (entrada y salida).



Figura 3. (a) Horno Mathis LABCOATER LTE-S [21] y (b) medidor D-2000-T [22].

2.2 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD

Cuando la película ha sido producida, se obtiene una muestra del centro de 10 cm por 10 cm, esta se pesa en una balanza analítica y se mide su espesor con un medidor D-2000-T (Figura 3b), con un plato de 56mm, sin peso para no comprimir la espuma, ver Figura

3. Conociendo el área (0.01 m²) de la muestra, su peso (W) en kilogramos y espesor ϵ en metros cuadrados se obtiene la densidad con la siguiente ecuación (1):

$$\rho = \frac{W}{0.01 \cdot \epsilon} \left[\frac{Kg}{m^3} \right] \quad (1)$$

2.3 DETERMINACIÓN DEL LÍMITE ELÁSTICO

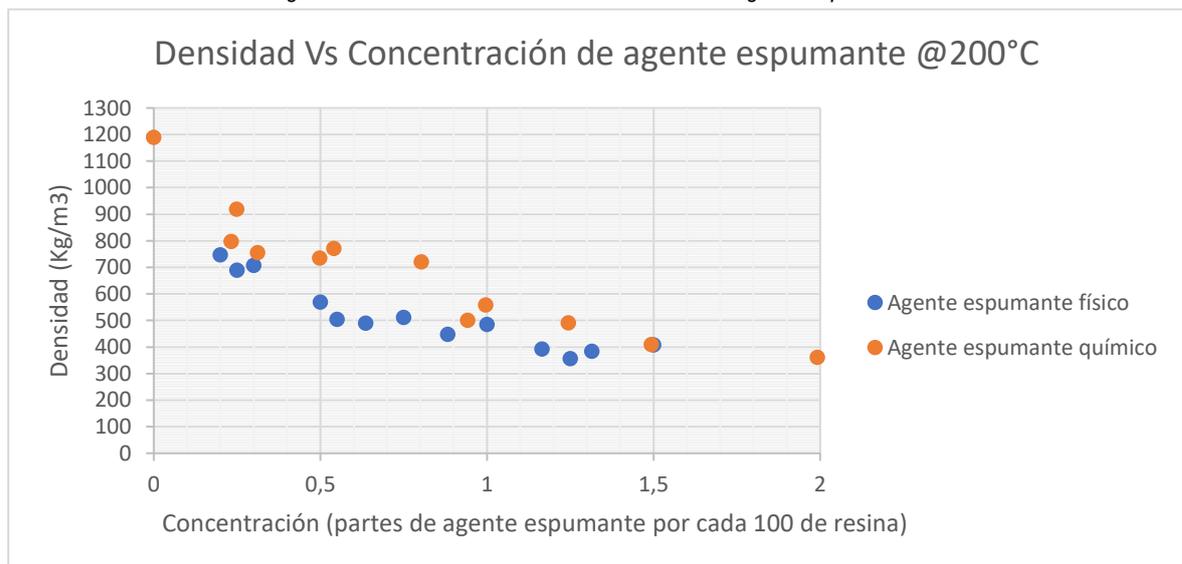
Para la determinación del límite elástico, se utilizó el gráfico densidad en función de la concentración de agente espumante procesada a 200°C, para realizar una interpolación y obtener la concentración necesaria para producción de películas de una densidad específica. Se realizaron diferentes películas con densidades de 420 kg/m³ hasta 560 kg/m³ en pasos de 25 kg/m³ ya que estos son los rangos que se manejan en la espuma de la piel artificial convencional.

El límite elástico de las películas se determinó con base en el método estándar ASTM D3039/D3039M en una máquina de tensión universal utilizando probetas de 20 X 5 centímetros.

2.4 PROCEDIMIENTOS DE ANÁLISIS DE VARIANZA MULTIVARIANTE, ANÁLISIS FACTORIAL Y ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

Para analizar los datos obtenidos a partir de los resultados experimentales de la resistencia máxima y el módulo elástico de las muestras de espuma en función de la densidad y el tipo de agente espumante (Figura 4), se emplearon métodos estadísticos descriptivos e inferenciales. Estos métodos permitieron una comprensión profunda de los datos, identificando tendencias y patrones relevantes que podrían ser utilizados para mejorar los procesos de fabricación y optimizar la calidad del producto. En particular, el análisis estadístico permitió determinar la influencia de la densidad y el tipo de agente espumante en las propiedades mecánicas de la espuma, lo que proporciona información crucial para la toma de decisiones en la producción industrial de materiales. En resumen, el uso de métodos estadísticos descriptivos e inferenciales se convierte en una herramienta fundamental para comprender y analizar los datos en la investigación científica y en la producción industrial de materiales.

Figura 4. Gráfico densidad vs concentración de agente espumante.



La metodología MANOVA utilizada en este trabajo de investigación aborda la hipótesis de una comparación de vectores a partir de medias de grupos. Al igual que el análisis de varianza (ANOVA), este método se basa en aproximaciones basadas en la distribución F [23].

Para el procedimiento inferencial MANOVA se consideraron los siguientes supuestos: a) las variables de respuesta fueron continuas, b) los residuos siguen con precisión una distribución de probabilidad normal multivariada con medias iguales a cero, c) las matrices de varianza-covarianza de cada grupo de residuos son iguales y finalmente, d) los individuos son independientes [23], [24].

Los métodos estadísticos de prueba empleados en este trabajo de investigación para la metodología MANOVA se basan en una aproximación basada en la distribución F de la siguiente manera:

Para el caso de la Lambda de Wilks, se empleó la siguiente aproximación basada en la distribución F para establecer los niveles de significación [23]:

$$F_{ph,ft-g} = \frac{(ft-g)(1-\Lambda^{\frac{1}{t}})}{ph\Lambda^{\frac{1}{t}}} \quad (2)$$

Donde

$$f = e - \frac{1}{2}(p - h + 1) \quad (3)$$

y

$$g = \frac{ph-2}{2} \quad (4)$$

Finalmente,

$$\begin{cases} \sqrt{\frac{p^2h^2-4}{p^2+h^2-5}} & \text{if } p^2 + h^2 - 5 > 0 \\ 1 & \text{para cualquier otro} \end{cases} \quad (5)$$

Esta aproximación es exacta si p o $h \geq 2$.

Esta aproximación se consideró ya que la raíz más grande de Lambda de Wilk es a menudo mayor si $h > 1$ y una dimensión considera la mayor parte de la separación entre grupos.

El análisis factorial utilizado para describir e inferir la correlación entre predictores y variables de respuesta es una técnica de análisis relacionada con un conjunto de variables notables, cuyo objetivo principal es encontrar un subconjunto de variables o factores subyacentes, relacionados con la fuente de variables generadas observadas [23].

La partición de la matriz de correlación se asume como sigue [23]:

$$R = AA' + U \quad (6)$$

Por lo tanto, el método del eje principal es como se muestra a continuación:

La estimación de U a partir de las comunalidades.

Los valores L y V y los valores y los vectores propios deben obtenerse utilizando el análisis estándar de valores propios.

El cálculo de la matriz de carga.

El cálculo de la matriz de puntuaciones y puntuaciones factoriales.

Las comunalidades requeridas para la estimación de U se describen a continuación.

$$c_{ii} = \left(1 - \frac{1}{R_{ii}}\right) \frac{\sum_{k=1}^p \text{over } j \neq k \max(|r_{jk}|)}{\sum_{k=1}^p \left(1 - \frac{1}{R_{kk}}\right)} \quad (7)$$

Donde R_{ii} es el "iésimo" elemento de la diagonal de R-1 y r_{jk} es un elemento de R. El valor de U es entonces calculado por $1-c_{ii}$.

En este análisis factorial se utilizó la rotación varimax, debido a que es la técnica de rotación ortogonal más común, donde los ejes se rotan para maximizar la suma de las varianzas de las cargas al cuadrado dentro de cada columna de la matriz de cargas; por lo que la matriz $G = \{g_{ij}\}$ represente los factores rotados. El objetivo de la rotación varimax es maximizar la cantidad [23]:

$$Q_1 = \sum_{j=1}^k \left(\frac{p \sum_{i=1}^p g_{ij}^4 - \sum_{i=1}^p g_{ij}^2}{p} \right) \quad (8)$$

3.- RESULTADOS.

3.1 RESULTADOS GRÁFICOS

Los resultados gráficos del ANOVA muestran una clara dependencia de las propiedades mecánicas en función del agente espumante y cierta dependencia respecto a la densidad, este resultado se complementa con el análisis de correlación. En general, el esfuerzo para alcanzar el límite elástico es mayor cuando el agente espumante es químico (Figura 5.a), independientemente de la densidad. La figura 5.c muestra que la población de datos del agente espumante físico se encuentra en valores mayores a las del agente espumante químico.

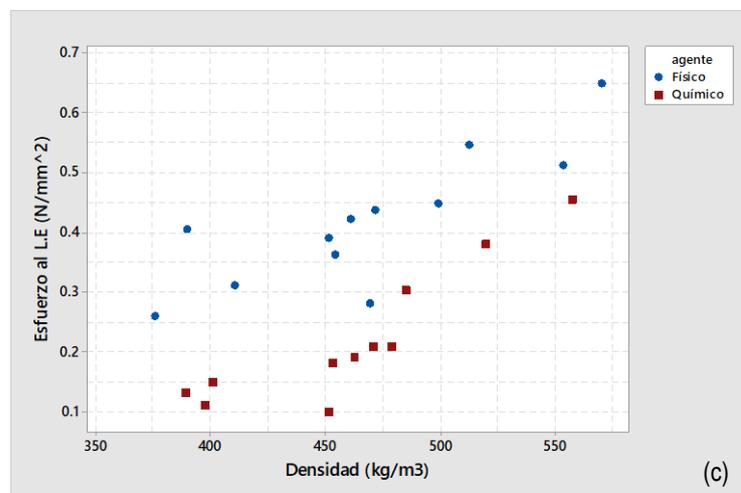
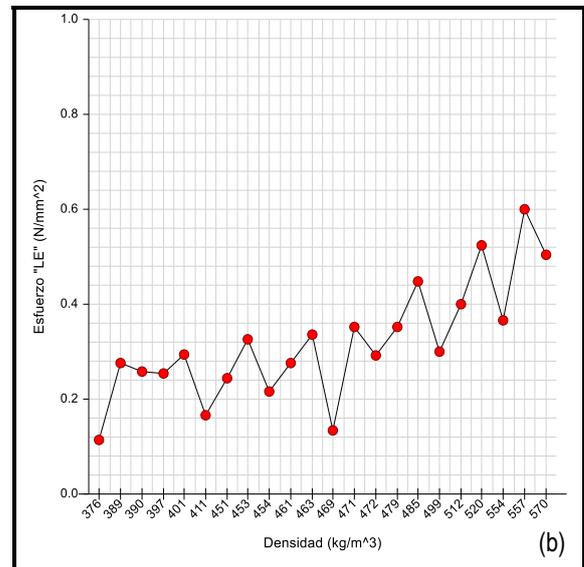
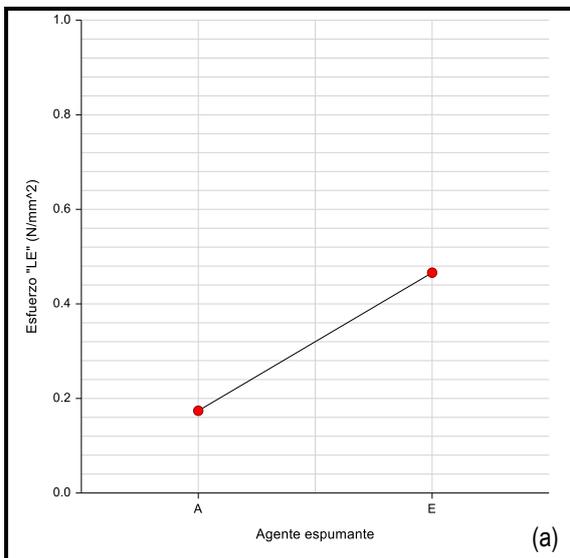


Figura 5. a) Gráfico de efectos principales entre agente espumante químico (A) y agente espumante físico (b) en el esfuerzo al límite elástico. b) Gráfico de correlación general de densidad entre esfuerzo al límite elástico y densidad del material. c) gráfico de esfuerzo al límite elástico vs densidad para cada agente espumante.

En cuanto a la deformación en el límite elástico la Figura 6a) no describe una dependencia tan fuerte como en el caso del esfuerzo. En las figuras 6b) y 6c) no se observa una diferencia entre las curvas con diferentes agentes espumantes ni alguna dependencia con la densidad.

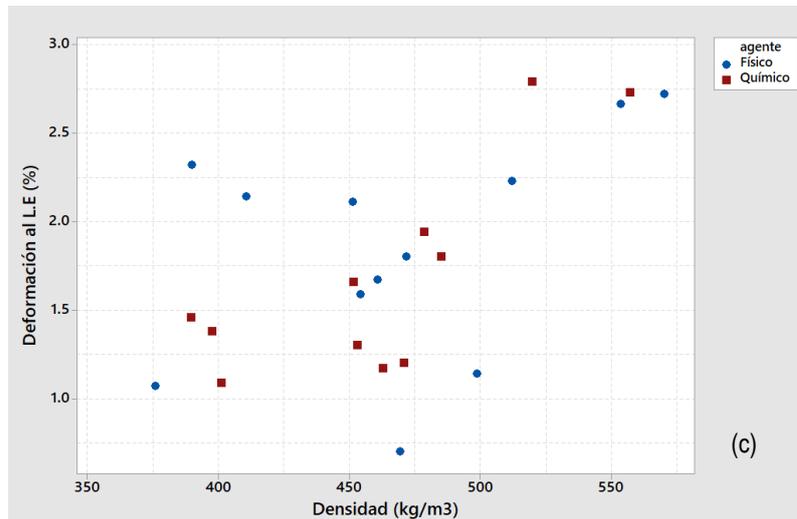
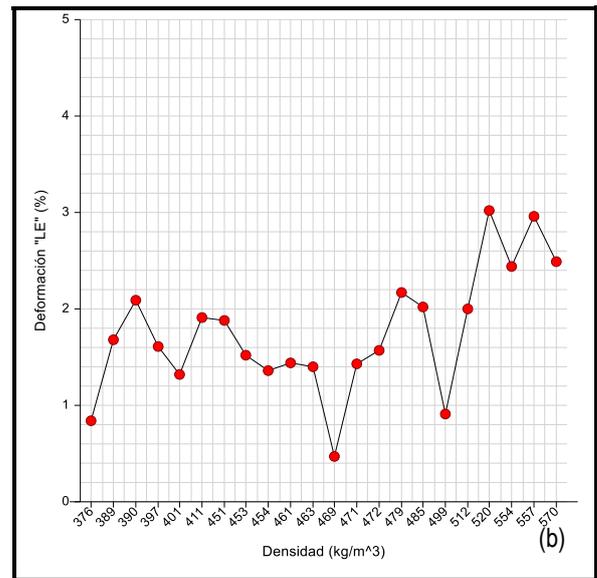
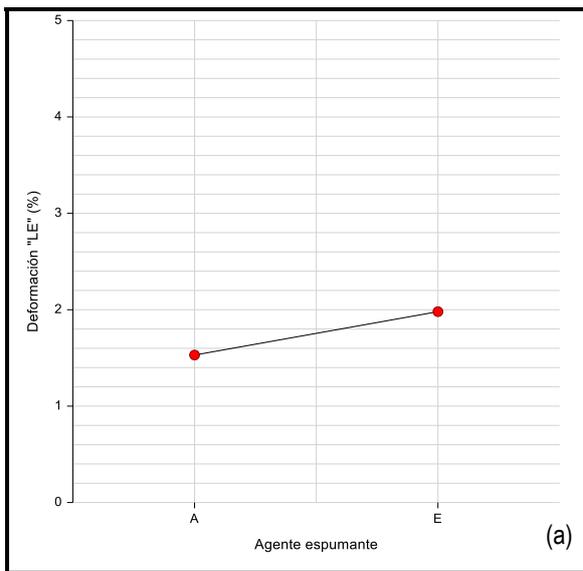


Figura 6. a) Gráfico de efectos principales entre agente espumante químico (A) y agente espumante físico (b) en la deformación al límite elástico. b) Gráfico de correlación general de densidad entre deformación al límite elástico y densidad del material. c) gráfico de densidad al límite elástico vs densidad para cada agente espumante.

En cuanto a la resistencia a la ruptura se observa en la figura 7a) que la película con el agente espumante químico tiene una mayor resistencia en promedio que la de la película con agente físico (microesferas). En cuanto a la densidad se observa una pendiente

positiva en la Figura 7b) y la comparación en la Figura 7c) muestra una distribución similar de datos con el incremento de la densidad con una magnitud mayor para el caso del agente espumante químico.

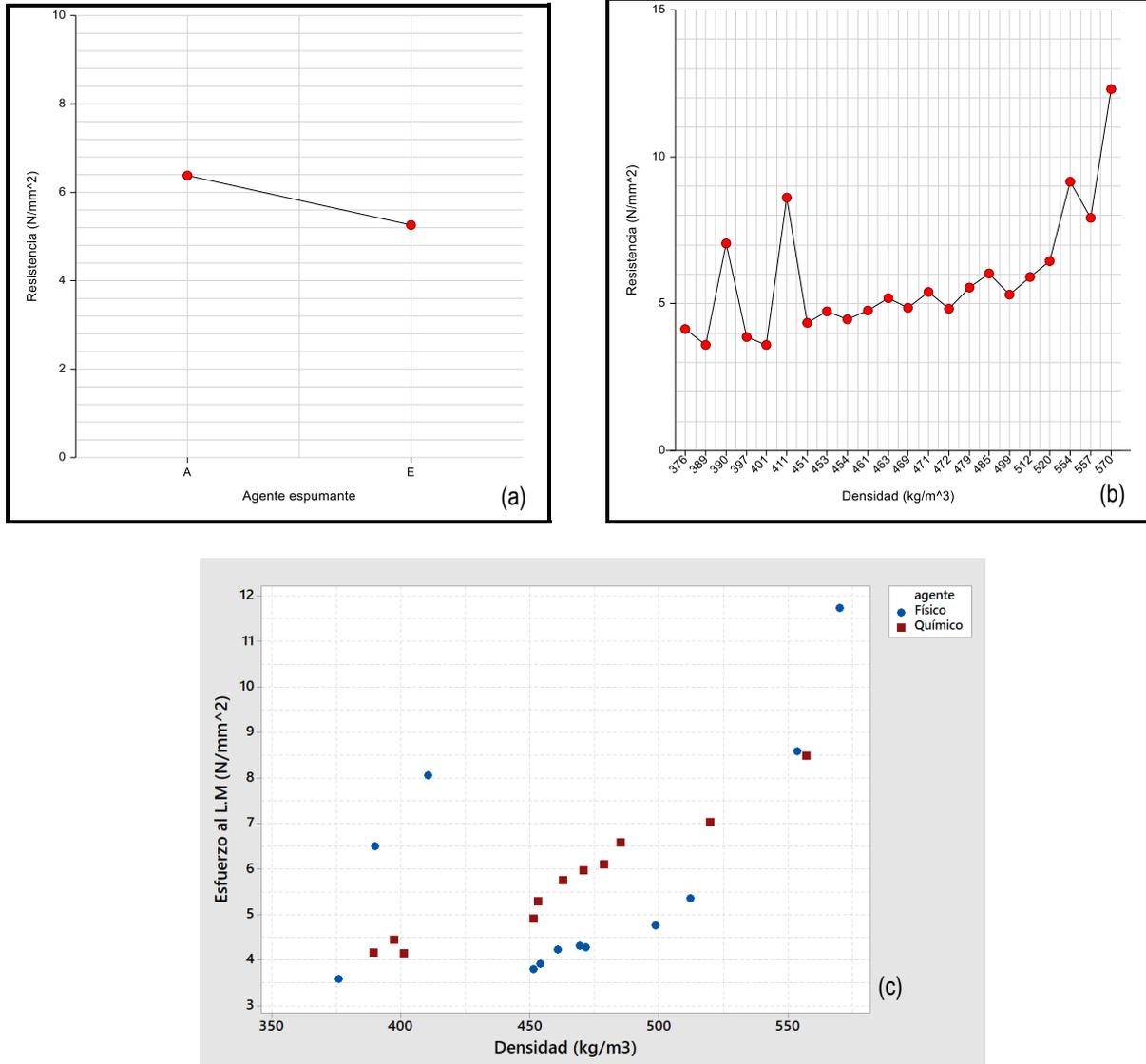


Figura 7. a) Gráfico de efectos principales entre agente espumante químico (A) y agente espumante físico (b) en la resistencia antes de la ruptura. b) Gráfico de correlación general de densidad entre la resistencia antes de la ruptura y densidad del material. c) gráfico de resistencia antes de la ruptura vs densidad para cada agente espumante.

En la deformación en el límite máximo se observa en la Figura 8a) que los valores que se alcanzan con el agente espumante químico son mayores a los del agente espumante físico. La figura 8c) describe que los valores de deformación con agente espumante químico se mantienen constantes en relación con el aumento de la densidad, contrario al caso de agente espumante físico el cual tiene una pendiente positiva en función del incremento en la densidad. En la Figura 8b) se observa una pendiente positiva para la relación entre la deformación antes de la ruptura y la densidad.

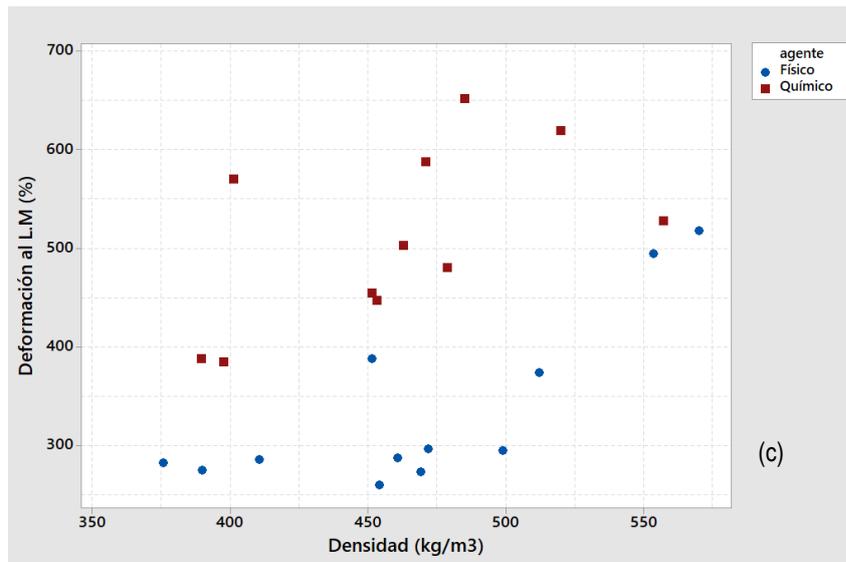
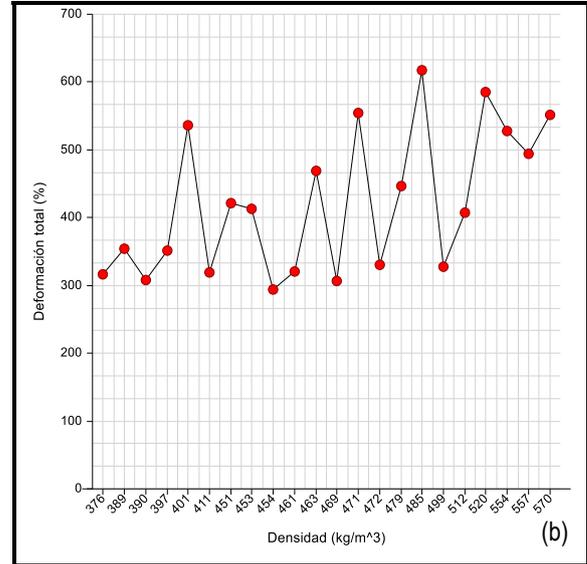
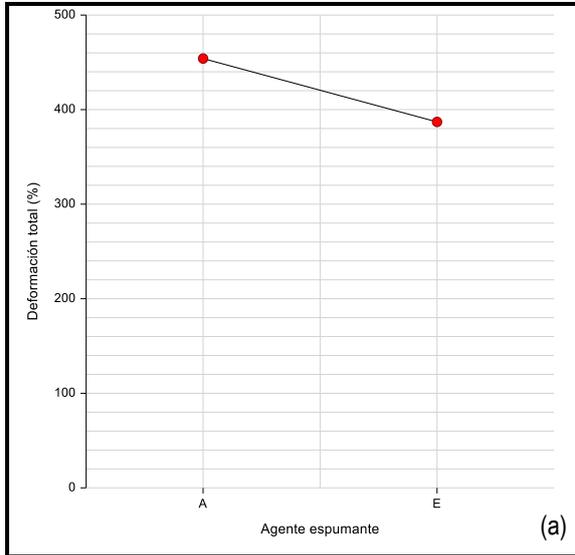


Figura 8. a) Gráfico de efectos principales entre agente espumante químico (A) y agente espumante físico (b) en la deformación antes de la ruptura. b) Gráfico de correlación general de densidad entre deformación antes de la ruptura y densidad del material. c) gráfico de densidad antes de la ruptura vs densidad para cada agente espumante.

3.2 Matriz de correlación

En el análisis de datos, es fundamental entender la relación entre las variables para obtener una visión más completa del fenómeno que se está estudiando. En el presente estudio, se analizó la relación entre dos variables binarias y se obtuvo un valor de phi de aproximadamente 0.50, lo que indica una asociación moderada entre las dos variables. Aunque existe una relación o dependencia entre ellas, no se trata de una asociación fuerte, lo cual es un resultado aceptable dado que se tienen pocas mediciones y el valor de phi oscila de -1 a 1, donde 0 indica ninguna asociación.

Además, se analizaron los resultados de la matriz de correlación en la Tabla 1, donde se observó que una gran proporción de los datos del límite elástico, la densidad y el agente espumante estaban relacionados entre sí. Asimismo, se encontró una relación del 60% entre la deformación y el límite elástico, y del 76% entre el agente espumante y la deformación a la ruptura. Los gráficos presentados en la sección anterior coinciden con estas observaciones y proporcionan una visión más clara de la relación entre estas variables.

Tabla1. Matriz de correlación de factores y respuestas

Variables	Densidad	Agente	Límite_E	Deformación	ResistenciAx
Densidad	1.000000	0.105327	0.640972	0.565883	0.624081
Agente	0.105327	1.000000	0.747925	0.150749	-0.181871
Límite_E_	0.640972	0.747925	1.000000	0.604825	0.308884
Deformación	0.565883	0.150749	0.604825	1.000000	0.627407
ResistenciAx	0.624081	-0.181871	0.308884	0.627407	1.000000
Deformaciónx	0.341820	-0.761413	-0.277772	0.197721	0.540710

3.3 Modelos de predicción

Se realizó la regresión para encontrar los modelos que mejor predicen los valores de deformación y esfuerzo en el límite elástico y los de deformación y esfuerzo en el límite máximo. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores de R² para diferentes modelos de regresión

R ²	Respuesta	Lineal	Cuadrática	Cuadrática lineal	Polinomial	Lineal cuadrática	Exponencial	Logarítmica
Límite Elástico	Deformación	0.32675	0.46948	0.53439	0.4394	0.52441	0.37516	
	Esfuerzo	0.4568	0.5191	0.52594	0.51167	0.52511	0.1806	0.25802
Ruptura	Deformación	0.17901	0.180748		0.18071			0.16161
	Esfuerzo	0.41916	0.64346	0.69894	0.70026	0.75336	0.50233	

Por lo tanto, las ecuaciones de predicción de los componentes del límite elástico que mejor predicen el comportamiento del límite elástico se enuncian a continuación:

Para la deformación:

$$D_{LE} = A + B\rho + C\rho^2 + (\rho - D)SIGN(\rho - D)(C(\rho + D) + E) \quad (9)$$

Donde:

D_{LE} = Deformación en el límite elástico (%)

ρ = densidad

A = 45.72895%

B = -0.20135

C = 0.00026

D = 411.0000

E = -0.27503

Para el esfuerzo:

$$E_{LE} = A + B\rho + C\rho^2 + (\rho - D)SIGN(\rho - D)(C(\rho + D) + E) \quad (10)$$

E_{LE} = Esfuerzo en el límite elástico

ρ = densidad

A = 0.89737

B = -0.00511

C = 0.00001

D = 478.28935

E = 0.00804

Para el esfuerzo antes de la ruptura se encontró una correlación estadística para la deformación. Para el esfuerzo antes de la ruptura se describe a continuación:

$$E_{LM} = A + B\rho + C\rho^2 + (\rho - D)SIGN(\rho - D)(C(\rho + D) + E) \quad (11)$$

Donde:

E_{LM} = Esfuerzo en el límite máximo

ρ = densidad

A = 45.72895

B = -0.20135

C = -0.00026

D = 411.000

E = -0.27503

Este estudio ha establecido modelos predictivos útiles para la producción de materiales compuestos, basados en la relación entre la matriz polimérica y el agente espumante. Estos modelos aportan claridad en la relación de predictores y respuestas, especialmente en el sector automotriz, donde existe una escasez de literatura.

Sin embargo, se identificaron áreas que requieren una investigación más profunda. Una limitación observada es la variabilidad de la densidad en la etapa experimental, influenciada por la relación entre el polímero y el agente espumante, así como por la cinética de reacción a diferentes temperaturas. La falta de control sobre estos factores indica la necesidad de estudios adicionales para mejorar la precisión de los modelos predictivos, particularmente en lo que respecta a la cinética de reacción en función de la temperatura. Esta revisión más profunda permitirá una estimación de la densidad más precisa y correlaciones más coherentes con los resultados experimentales.

4.- CONCLUSIONES

De los estudios presentados, se desprende como primera conclusión la diferencia entre los fenómenos de expansión con el agente espumante químico y físico. En el caso del agente espumante físico, se observa una pendiente pronunciada al inicio de la curva densidad-agente espumante, donde la densidad varía de 1200 Kg/m³ a 700 Kg/m³ con un cambio en la concentración de 0.25 phr, y después se presenta una curva suave. En cambio, la pendiente no es tan pronunciada para el agente espumante químico, ya que el cambio de densidad con la misma concentración de agente espumante es de 300 Kg/m³. A concentraciones de agente espumante entre 1.0 y 1.5 phr, la densidad de la película con agente químico no muestra una variación significativa con el incremento de la concentración del agente, mientras que la película con agente físico presenta una tendencia continua a disminuir la densidad.

En cuanto a la caracterización mecánica, los resultados indican que el factor de tipo de agente espumante tiene un mayor efecto que la densidad en el componente de esfuerzo del límite elástico, siendo mayor para el agente espumante químico debido a la formación de un material compuesto por las paredes de PVC y las microburbujas. Al ser un material reforzado, se espera que se requiera un

mayor esfuerzo para deformarlo. En cuanto al componente de deformación, es importante mencionar que para ambos casos se encuentra entre 1 y 3%, lo cual dificulta su manejo en producción. El factor de densidad tiene un efecto positivo en el componente de esfuerzo, por lo que es necesario controlar la densidad.

Por otra parte, en relación con la deformación a la ruptura y al esfuerzo máximo, se observa que el agente espumante físico tiene valores menores para el esfuerzo y la deformación, lo que indica que el material compuesto disminuye la resistencia a la ruptura. En cuanto al límite elástico, se encontró un comportamiento cuadrático-lineal en función de la densidad para sus dos componentes, hallazgo que será de utilidad para futuras investigaciones sobre la relación y descripción de las propiedades del material. En el caso de la resistencia máxima, solo se observa correlación estadística en el componente del esfuerzo.

REFERENCIAS

- [1] Kumar, Y. and Kumar, S.(2021, January). "Economic Sustainability Analysis of Natural Leather Industry, And Its Alternative Advancements," Dissertations, Master's Theses and Master's Reports.doi: 10.37099/mtu.dc.etr/1203.
- [2] Roh, E. K. and Oh, K. W. (2017). "The Subjective Hand and Preferences Evaluation of Artificial Leather by Use," < 연구논문 > Fashion & Text. Res. J, vol. 19, no. 1, pp. 79–89, doi: 10.5805/SFTI.2017.19.1.79.
- [3] Jin, F. L., Zhao, M., Park, M., & Park, S. J. (2019). Recent trends of foaming in polymer processing: A review. *Polymers*, 11(6), 953.
- [4] Tai, H.-J. and Wang, J. B. (1997). "A study of the reaction kinetics involved in a crosslinked LDPE foam," *Journal of cellular plastics*, vol. 33, no. 4, pp. 304–317.
- [5] Waltersson, E. (2012). "Optimization of Expancel Product and Process: Through the use of Multivariate Planning, Data Analysis and Evaluation".
- [6] Furong Li et al (2020). *Mater. Res. Express* 7 115302
- [7] Whinnery, L., Goods, S. and Even, B. (2000) "Expancel foams: fabrication and characterization of a new reduced density cellular material for structural applications".
- [8] Gong, W., Pei, X., Yin, X., Ban, D., Fu, H., & He, L. (2020). Synthesis of high-temperature thermally expandable microcapsules and their effects on foaming quality and surface quality of foamed ABS materials. *e-Polymers*, 20(1), 519-527.
- [9] Wong, A., Chu, R. K., Leung, S. N., Park, C. B., & Zong, J. H. (2011). A batch foaming visualization system with extensional stress-inducing ability. *Chemical engineering science*, 66(1), 55-63.
- [10] Afolabi, L. O., Ariff, Z. M., Hashim, S. F. S., Alomayri, T., Mahzan, S., Kamarudin, K. A., & Muhammad, I. D. (2020). Syntactic foams formulations, production techniques, and industry applications: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), 10698-10718.
- [11] Kmetty, Á., & Litauszki, K. (2020). Development of poly (lactide acid) foams with thermally expandable microspheres. *Polymers*, 12(2), 463.
- [12] M. Ahmad. (2001, September) "Flexible vinyl resiliency property enhancement with hollow thermoplastic microspheres," *Journal of Vinyl and Additive Technology*, vol. 7, no. 3, pp. 156–161, doi: 10.1002/VNL.10284.
- [13] Jeoung, S. K., Hwang, Y. J., Lee, H. W., Kwak, S. B., Han, I. S., & Ha, J. U. (2016, March). Polypropylenes foam consisting of thermally expandable microcapsule as blowing agent. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1713, No. 1). AIP Publishing.
- [14] Moody, V. and Needles, H.L. (2004) "Polyvinyl Chloride Plastisol Coating," *Tufted Carpet*, pp. 115–123, doi: 10.1016/B978-188420799-0.50011-7.
- [15] Fujino, M., Taniguchi, T., Kawaguchi, Y., & Ohshima, M. (2013). Mathematical models and numerical simulations of a thermally expandable microballoon for plastic foaming. *Chemical Engineering Science*, 104, 220-227.
- [16] Werner, J. Vetter, L. Hertle, S. Wolf, M. and Drummer, D. (2021). "Air inclusions in the polymer melt functioning as intrinsic physical blowing agents for the generation of foams in rotational molding," *Cellular Polymers*, vol. 40, no. 1, pp. 3–19, doi: 10.1177/0262489320920070.
- [17] Riou, M., Ausias, G., Grohens, Y., Gaudry, T., Veillé, J. M., & Férec, J. (2020). Thermoplastic foaming with thermo-expandable microcapsules: Mathematical modeling and numerical simulation for extrusion process. *Chemical Engineering Science*, 227, 115852.
- [18] Coste, G. Negrell, C. and Caillol, S. (2020, November). "From gas release to foam synthesis, the second breath of blowing agents," *Eur Polym J*, vol. 140, p. 110029, doi: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2020.110029.
- [19] Kmetty, Á. Litauszki, K. and Réti, D. (2018, October) "Characterization of Different Chemical Blowing Agents and Their Applicability to Produce Poly(Lactic Acid) Foams by Extrusion," *Applied Sciences* 2018, Vol. 8, Page 1960, vol. 8, no. 10, p. 1960, doi: 10.3390/APP8101960.
- [20] Castañeda, H., Reyes Hernández, M. C., Graciela Gómez, M. C., Zitzumbo, R., Sánchez, J., & Alonso, S. (2010). Análisis del Módulo Elástico y Resistencia a la Ruptura en Mezclas de Nanocompuestos de ABS/TPU. *Conciencia Tecnológica*, (39),5-11.

- [21] "Mathis AG :: Worldwide competence in dyeing and coating; Plant and mechanical engineering in the dyeing and coating sectors for standard laboratory and production equipment and customized system solutions.". Recuperado el 8 de mayo de 2023. https://www.mathisag.com/EN/product_detail.php?txtProductID=111015.
- [22] "D-2000-T* Medidor de Espesores de laboratorio 0-10mm+papel+textil+cuero+laminas+papel+carton | | TPM equipos SA De C.V. | Productos de medición Mx.". Recuperado el 8 de mayo de 2023. <https://tpmequipos.com/d-2000-t-medidor-de-espesores-de-laboratorio-0-10mm-papel-textil-cuero-laminas-papel-carton.html>
- [23] "Applied Multivariate Statistics for the Social Sciences, Fifth Edition - James P. Stevens - Google Libros.". Recuperado el 1 de mayo de 2023. <https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=oleDhzDebKwC&oi=fnd&pg=PR1&dq=multivariate+statistics&ots=IJ4Jp9CAa3&sig=k2W9rbEZ6u6LNWN0f120eVPixY4#v=onepage&q=multivariate%20statistics&f=false>
- [24] "Statistical Software | Sample Size Software | NCSS.". Recuperado el 1 de mayo de 2023. <https://www.ncss.com/>.