

POLÍMEROS ESPUMADOS CON BASE DE
POLIETILENO Y COPOLÍMERO
ETILENO ACETATO DE VINILO:
GENERALIDADES Y ESTRUCTURA CELULAR

O. A. Almanza Montero

*Departamento de Física
Universidad Nacional de Colombia
Bogotá, Colombia*

Resumen

Se presenta una caracterización térmica por calorimetría diferencial de los términos griegos “poli” y “meros”, que significan mucho y partes respectivamente. Un **polímero** es una **sustancia** compuesta de macromoléculas con largas secuencias de una o más especies de átomos o grupos de ellos, enlazados unos con otros por enlaces primarios, usualmente covalentes. El énfasis sobre la palabra sustancia en esta definición, es para resaltar que aunque la palabra polímero y macromolécula son usadas indistintamente, la última se refiere a las moléculas de la cual están construidos los primeros.

Los polímeros son así pues, moléculas gigantes constituidas por una multitud de unidades de repetición (unidad repetitiva) con peso molecular por lo menos 100 veces superior al de moléculas pequeñas como el agua o el etanol.

Los polímeros se pueden encontrar en forma natural o sintética. Entre los polímeros naturales podemos citar las proteínas (constituidas por unidades repetitivas de aminoácidos), las fibras naturales como la lana y la seda, y las fibras vegetales como el lino, el algodón y el almidón.

Unidad Repetitiva	Fórmula Química	Nombre, Tipos y Siglas	Aplicaciones
$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$	$(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n$	Poliétileno (poliolefina) HDPE, LDPE.	Botellas y filmes, aislante eléctrico, objetos moldeados.
$-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} -$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	Polipropileno (poliolefina) PP.	Usos similares al polietileno; menor densidad y rigidez.
$-\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} -$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	Poliestireno (estirénico) PS.	Objetos moldeados y baratos, filmes, muebles, partes en equipos de comunicación.
$-\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} -$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	Policloruro de vinilo (vinílico) PVC	Tubos y canales de agua, botellas, juguetes.
$-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} -$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	Poliisobutileno (poliolefina) PIB ó IIR.	Elastómeros
$-\text{O}-\underset{\text{H}_2}{\overset{\text{H}_2}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\underset{\text{H}_2}{\overset{\text{H}_2}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$	$\left[\text{O}-\underset{\text{H}_2}{\overset{\text{H}_2}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\underset{\text{H}_2}{\overset{\text{H}_2}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}- \right]_n$	Poliétilen Tereftalato (poliéster) PET	Fibras textiles, botellas, filmes.
Ver apartado 2.2		Etileno acetato de vinilo (estadístico) EVA	Mangueras y tuberías flexibles, partes para calzado.

Tabla 1. Polímeros sintéticos. Unidad repetitiva, fórmula química, nombres, siglas y algunas aplicaciones.

Los polímeros sintéticos son las macromoléculas sintetizadas artificialmente por el hombre y forman la base de los materiales plásticos de interés industrial. Suelen tener un elevado peso molecular, generalmente comprendido entre 10.000 y 500.000 uma, (aunque puede ser superior) y están constituidas por una o varias unidades repetitivas dispuestas a lo largo de la cadena molecular [1-4].

Si la unidad repetitiva que conforma el polímero es la misma

a lo largo de toda la macromolécula, al polímero así formado se le denomina **homopolímero**, mientras que si está formado por dos o más unidades repetitivas diferentes, se habla de un **copolímero**. La tabla 1 ilustra la unidad repetitiva de algunos polímeros comerciales y su fórmula química, en general constituida por n veces la unidad repetitiva.

Los polímeros, en la forma de plásticos, gomas, fibras y espumas, por sus cualidades de versatilidad, duración, resistencia específica y bajo costo, son materiales idóneos en la construcción, en la industria del automóvil, en aislamientos, embalajes, tuberías, etc. Ahora bien, para cada aplicación específica los requerimientos de uso, la facilidad o dificultad en la producción y el costo de los productos finales condicionan la elección del tipo de resina y el proceso de manufacturación [5].

En este sentido los materiales con base poliolefina –termoplásticos resultantes de la polimerización del grupo $-CH = CH-$, sin sustituyentes o con sustituyentes apolares (CH_3 , en el caso del polipropileno)– han fundamentado su éxito en su versatilidad de procesamiento y posibilidad de termoconformado para conseguir un rango de propiedades y formas diversas que difícilmente pueden ser conseguidos a partir de los metales tradicionales [5–7]. Las espumas basadas en polietileno y polipropileno, por ejemplo, son usadas en construcción, embalaje, deporte y ocio, automóvil, etc.

A pesar del abanico de aplicaciones y del carácter esencial de sus propiedades, es menester citar que hoy en día no es completa la comprensión del comportamiento físico de los materiales espumados. La dependencia funcional de las propiedades mecánicas y térmicas con la arquitectura celular, con la configuración cristalina o amorfa, entre otras correlaciones, son ejemplos de aspectos que aún no están completamente entendidos y donde la vía empírica es la base actual de su tecnología.

Con este panorama se ha realizado un estudio de la arquitectura celular de estos materiales para posteriormente relacionarlas con sus propiedades macroscópicas.

2. Polímeros Base de las Espumas Estudiadas

2.1 Polietileno (PE)

Existe abundante información sobre esta poliolefina [2, 3, 5, 7–10]. El polietileno puede presentar diferencias en su estructura dependiendo del método y del catalizador empleado en su proceso de polimerización [2].

Los polietilenos obtenidos a alta presión por vía radical presentan una estructura ramificada, en tanto que los obtenidos a medias y bajas presiones son casi completamente lineales. Como consecuencia de esta mayor linealidad, la densidad y cristalinidad de estos últimos es mayor. Esta diferencia en la linealidad da lugar a los tres tipos principales de polietilenos: polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

Las características principales de los distintos tipos de polietileno, se recogen en la tabla 2.

Material	Densidad (g/cm ³)	Cristalinidad (%)	Temperatura de fusión (°C)	Módulo de elasticidad (MPa)
LDPE	0.914 – 0.940	40 – 45	105 – 115	210 – 300
LLDPE	0.918 – 0.943	-	120 - 130	248 – 365
HDPE	0.940 – 0.960	60 – 80	125 – 140	400 – 1654
PE Metalocénicos*	0.914 – 0.940	40 – 45	105 – 115	210 - 300
EVA	0.920 – 0.957	0 - 40	60 - 100	6.90 - 110

Tabla 2. Características principales de los distintos tipos de polietileno. * Polietileno obtenido con catalizador metalocénico.

2.2 Copolímero etileno acetato de vinilo (EVA)

La unidad repetitiva del etileno acetato de vinilo (EVA) tiene la estructura mostrada seguidamente. En esta expresión, x e y son los contenidos porcentuales en peso de etileno y de acetato de vinilo (VA) en la cadena molecular. Los valores de y generalmente varían entre 5 % y 50 % para los copolímeros de EVA comerciales.

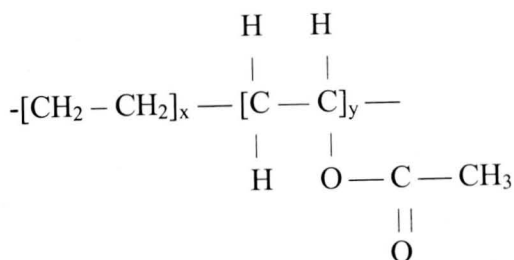


Figura 1. Unidad repetitiva del EVA.

La incorporación de la unidad VA en las cadenas de polietileno tiene algunos efectos interesantes como son la reducción de la regularidad de las cadenas, lo cual implica que disminuya considerablemente la cristalinidad, el punto de fusión del material y la rigidez [8-10] (tabla 2). A medida que aumenta el contenido de VA disminuye la cristalinidad y para un 40 % de este monómero el sistema deja de ser cristalino. La mayor parte de los polímeros comerciales son flexibles, con módulos elásticos 3 o 4 veces menores que los correspondientes al PE.

Existe en la actualidad un amplio rango de materiales EVA con diferentes contenidos de VA. Estos compuestos se utilizan en aplicaciones en las que se exige una gran flexibilidad, resiliencia, transparencia y tenacidad, así como buenas propiedades a bajas temperaturas. Los principales mercados son el envasado de productos alimenticios y médicos, la formación de películas y los productos moldeados o extruidos flexibles [8-10].

3. Proceso de Espumado

Las técnicas que hoy en día se utilizan en el procesado de las espumas de poliolefinas son: expansión a partir de nitrógeno gaseoso, extrusión a partir de líquidos, proceso semicontinuo con entrecruzamiento por irradiación, moldeo por compresión, moldeo por inyección, entre otros [11-13].

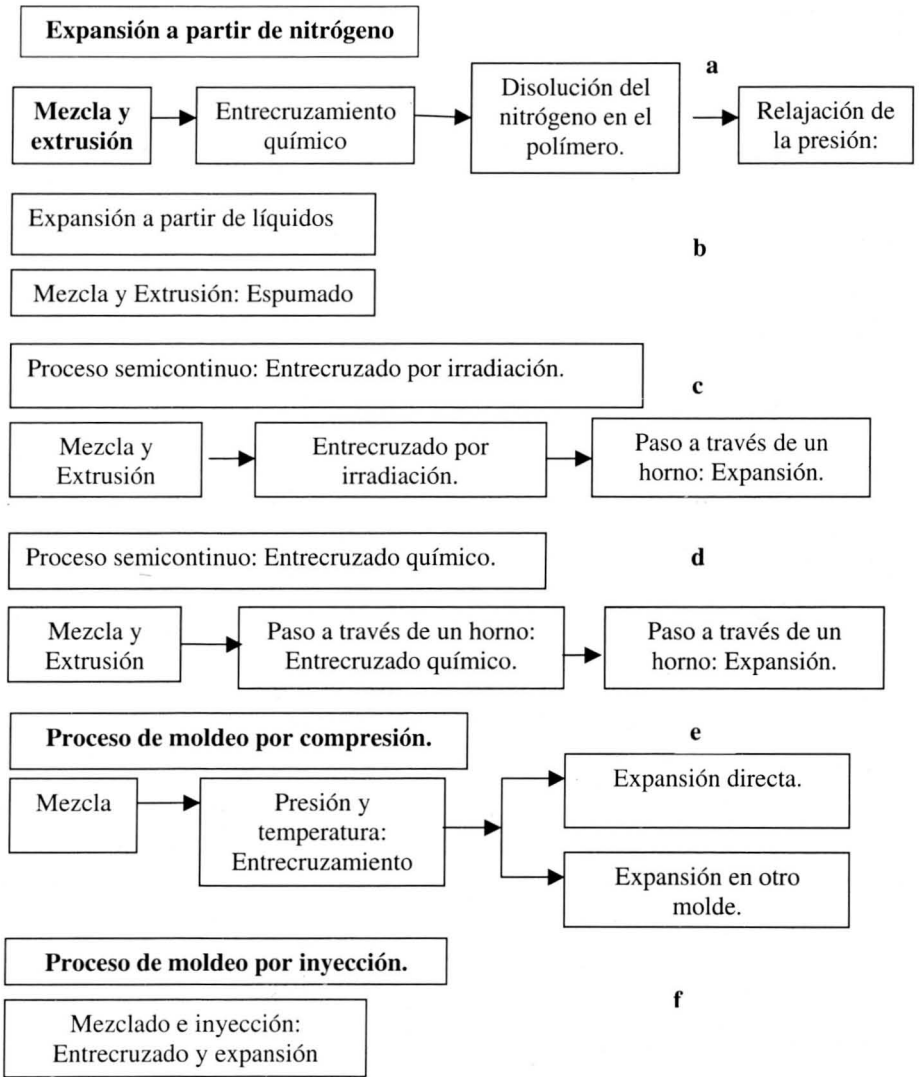


Figura 2. Esquema de los diferentes procesos de espumado.

En la figura 2 se presenta un esquema simplificado de las diferentes tecnologías existentes hoy día para fabricar las espumas con base poliolefina. Detallaremos en este artículo el proceso de espumado denominado “Espumado por Disolución de Nitrógeno a Alta Presión”. Detalle de los otros procesos se pueden encontrar

en las referencias [11–13].

3.1. Espumado por Disolución de Nitrógeno a Alta Presión

Este proceso consta de tres fases (figura 3). En la primera fase, **Extrusión y Entrecruzado**, las materias de partida son el polímero base (poliolefina), un agente de entrecruzado (no necesario en las HDPE) y diferentes aditivos entre los que se incluyen, agentes para dar el color adecuado (principalmente orgánicos), retardantes de llama y/o agentes para mejorar la conductividad eléctrica del material. La incorporación de estos aditivos depende lógicamente de la aplicación final de la espuma.

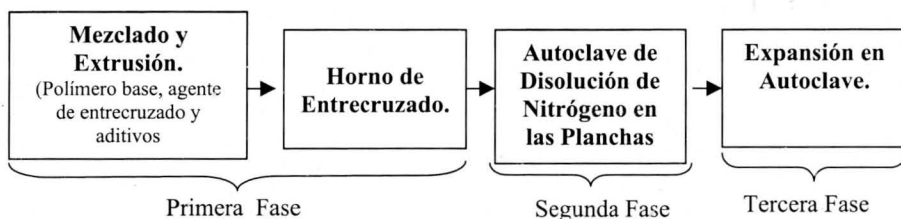


Figura 3. Esquema simplificado del proceso de espumado por disolución de nitrógeno a alta presión.

Todos los componentes se mezclan y se extruyen para dar lugar a una plancha sólida continua de aproximadamente 1.5 metros de anchura y 13 mm de espesor como máximo. Para todas las densidades de una misma familia de espumas se utiliza, en términos generales, el mismo polímero base.

El entrecruzado de espumas de poliolefinas consiste en la formación de enlaces carbono-carbono entre cadenas poliméricas adyacentes. Los enlaces se obtienen normalmente bien por medios químicos, mediante la adición de peróxidos orgánicos adecuados, o bien por medios físicos como bombardeo con electrones o rayos gama [11].

En esta investigación, las muestras basadas en LDPE, MP¹,

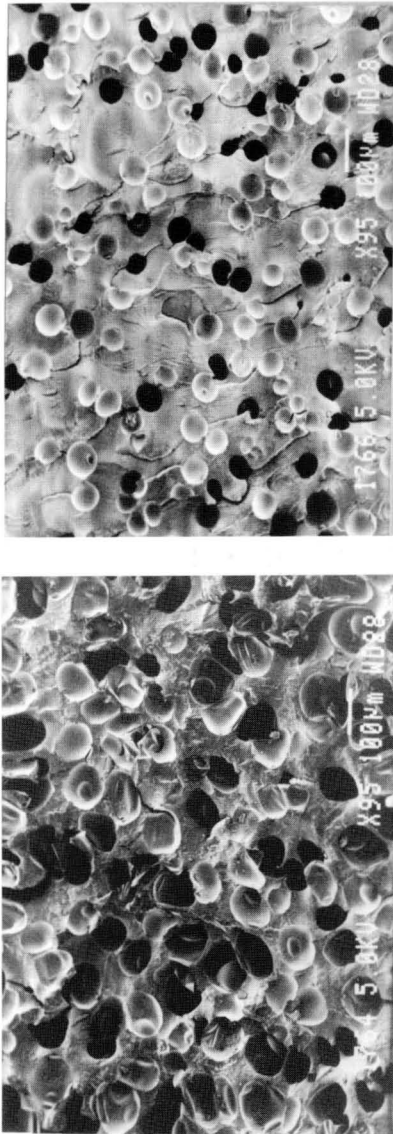
¹Polietileno de baja densidad obtenido con catalizadores metalocénicos

VA y EV, se entrecruzaron por vía química. Para ello, tras la extrusión de estas muestras en la misma línea, la plancha sólida es llevada en una cinta transportadora e introducida en una serie de hornos con perfiles de temperatura distintos. Los niveles típicos de entrecruzado obtenidos por este proceso varían entre un 30 y un 50 % [11].

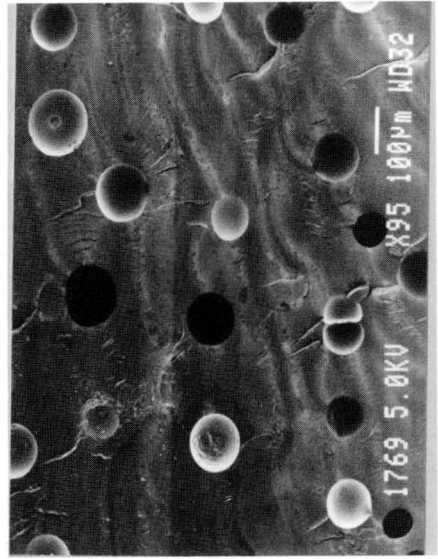
En el proceso industrial, las planchas sólidas entrecruzadas, resultado de la anterior fase del proceso y cortadas en tamaños adecuados, se introducen en una cámara o autoclave donde se puede controlar la temperatura e introducir nitrógeno gas a alta presión (segunda fase). Las escalas en presión, temperatura y tiempo dependen de la densidad, composición química, tamaño medio de poro y demás características deseadas [14].

En esta etapa del proceso, inicialmente se eleva la presión y la temperatura hasta los niveles deseados (presión entre 200 y 1000 bares y temperatura por encima de la temperatura de fusión). Estas condiciones se mantienen durante un tiempo suficiente (del orden de dos horas) para que el gas se disuelva en el plástico. Cuando se reduce la presión a condiciones normales, la temperatura en el autoclave disminuye lo suficiente como para quedar por debajo del punto de fusión del material, formándose así una plancha en cuyo interior existen pequeñas burbujas de gas a alta presión (plancha semi-sólida).

En la figura 4 se muestran tres micrografías de las planchas semi-sólidas obtenida en esta fase del proceso, a partir de las cuales se obtienen las espumas LD15 (15 kg/m^3), LD33 (33 kg/m^3), y LD60 (60 kg/m^3). En éstas imágenes se puede apreciar que la concentración volumétrica de burbujas disminuye cuando la densidad del material que se quiere obtener es más alta. Esto es una consecuencia de los distintos valores de presión utilizados para la manufacturación de estas espumas. Otra observación importante



b

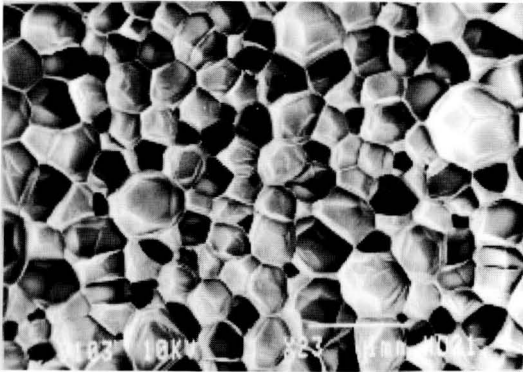


a

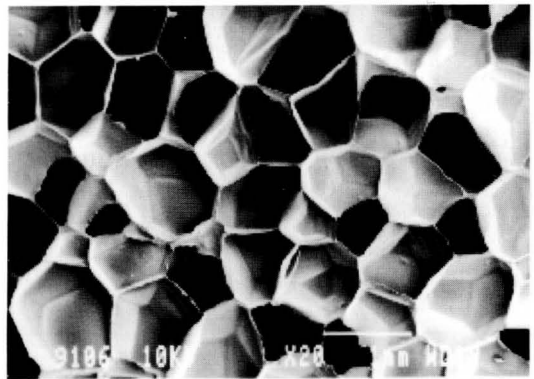
Figura 4. Micrografías de las planchas semisólidas: a) LD15, b) LD33 y c) LD60.

de resaltar es que las celdas, en este estado del proceso de manufacturación, son principalmente esféricas; para la muestra LD15, se notan ligeras desviaciones de esta geometría debido a interacciones entre esferas vecinas.

Las planchas semi-sólidas de la segunda fase, se introducen en otro autoclave en el que se producirá la expansión (tercera fase). Inicialmente se aplica cierta presión (no muy alta), suficiente para evitar la expansión y/o escape de gas del material mientras se eleva la temperatura. Posteriormente se eleva la temperatura por encima del punto de fusión del polímero base, durante un tiempo lo suficientemente largo para que toda la plancha se encuentre a la misma temperatura. Cuando se ha llegado a esta situación, se reduce la presión, lo que da lugar a la expansión final.



a



b

Figura 5. Micrografías de las espumas: a) LD15 y b) LD70.

El aspecto del material tras la expansión es el de un bloque de espuma de celda cerrada, de pequeño espesor 3 cm. Dos micrografías de la estructura final, correspondientes a las espumas LD15 y LD70, se incluyen en la figura 5. A partir de esta figura se puede apreciar que la geometría de las celdas dista mucho de las esferas observadas en la fase anterior del proceso. La caracterización geométrica de las celdas se realizará en el apartado 6.

Tipo ¹ de Muestra	Nombre de la muestra ²	Composición Química (Polímero base)	Densidad Nominal (kg/m ³)	Densidad Real (kg/m ³)
LD	LD15	LDPE 100%	15	16.70
	LD18		18	22.51
	LD24		24	24.63
	LD29		29	30.75
	LD33		33	32.03
	LD33(1)		45	32.53
	LD50CNNegra		50	52.30
	LD60Verde		60	58.50
	LD70Negra		70	69.50
HD	HD30	HDPE100%	30	23.50
MP	MP24	LDPE 100%	24	24.00
	MP45Azul		45	42.00
VA	VA25	Copolímero etileno acetato de vinilo (9% VA)	25	24.00
	VA35		35	34.20
	VA65		65	61.60
EV	EV50Naranja	Copolímero etileno acetato de vinilo (18% VA)	50	45.30
	EV50Negra		50	46.50

Tabla 3. Acrónimos, composición química, densidad nominal y real de las muestras industriales bajo estudio. ¹ A lo largo de este artículo llamaremos ‘tipo de muestra’ a un conjunto de diferentes densidades, con una composición química definida. Así, por ejemplo, las muestras LD, HD, MP, son materiales de distinto tipo. ² Para las muestras de color blanco no se especifica el color.

4. Materiales

Los acrónimos, composición química, densidad nominal y real de las muestras industriales bajo estudio están resumidas en la tabla 3. El espesor de las muestras fue de aproximadamente 11mm. Dos

tipos de espumas pueden ser distinguidas: las obtenidas a partir del polietileno (PE) y las obtenidas a partir del copolímero etileno acetato de vinilo (EVA). Todas las espumas son de celda cerrada y químicamente entrecruzadas (apartado 3.1).

5. Aspectos Experimentales

5.1. Densidad

La densidad fue medida por el principio de Arquímedes, usando el conjunto de accesorios para la determinación de densidades con la balanza AT261 de Mettler Toledo. Todas las mediciones fueron llevadas a cabo a temperatura constante de 21 °C. Los experimentos fueron realizado en cinco muestras cortadas a partir de cada una de las láminas. La desviación estándar de esas mediciones no superó el 3 %.

5.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las propiedades térmicas fueron estudiadas por medio de un calorímetro diferencial de barrido Mettler DSC30 previamente calibrado con indio. El peso de las muestras fue aproximadamente 2.5mg. Los experimentos fueron realizados entre -40 °C y 200 °C a 10 °C/min. La cristalinidad fue calculada a partir de la curva DSC dividiendo el calor de fusión medido por el calor de fusión de una muestra 100 % cristalina (valor obtenido por extrapolación de la curva calor de fusión contra cristalinidad e igual a 288 J/g para polietileno de baja densidad) [15].

5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para evaluar el tipo de estructura celular, el tamaño medio de celda, el espesor de pared celular, la anisotropía, así como la fracción de polímero en las aristas celulares de las espumas fue necesario un análisis de imagen cuantitativo. Para este propósito, se realizó un

corte transversal de las espumas y a éstas se les evaporó oro para ser examinadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un microscopio JEOL JSM 820.

6. Resultados

6.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los valores de cristalinidad y punto de fusión para cada uno de los materiales estudiados están resumidos en la tabla 4. A partir de esos datos se puede deducir que el polímero sólido que compone

Espumas	χ_c (%)	T_m (°C)	ϕ (μm)	ξ (μm)	η	f_s
LD15W	40.55	105.9	313.5	1.4	1.00	0.22
LD18W	41.8	108.4	879.7	5.8	1.01	0.21
LD24W	43.8	108.6	311.9	1.9	1.01	0.16
LD29W	42.9	108.4	528.1	4.2	1.02	0.24
LD33W	43.9	105.8	424.4	3.6	1.00	0.28
LD33(1)W	41.6	108.6	396.9	2.5	0.99	0.36
LD50CNB	37.0	108.3	910.4	10.8	1.00	0.22
LD60 G	42.1	109.0	773.4	10.3	1.02	0.24
LD70B	40.8	106.6	528.1	6.0	1.04	0.35
HD30W	66.2	130.8	469.8	4.5	1.04	0.23
MP24W	42.3	108.1	162.7	0.9	1.01	0.23
MP45Bl	43.3	108.6	460.1	2.6	1.02	0.37
VA25W	32.2	92.9	785.7	6.1	1.10	10.1
VA35W	32.5	92.6	469.8	6.1	1.08	0.14
VA65W	32.5	94.5	615.9	9.4	1.12	0.23
EV50O	24.2	78.5	406.0	4.3	1.10	0.42
EV50B	25.7	78.4	255.8	3.0	1.11	0.15

Tabla 4. Características microscópicas y térmicas de las espumas bajo estudio. W = Blanco, O = Naranja, B = Negra, Bl = Azul, G = verde. χ_c es la cristalinidad, T_m es la temperatura de fusión, Φ es el tamaño medio de celda, ξ es el espesor de pared celular y f_s es la fracción de sólido en las aristas.

las paredes celulares de las espumas del mismo tipo tiene características similares (mismo punto de fusión y cristalinidad).

Los resultados en cristalinidad y punto de fusión son los esperados para los correspondientes polímeros sólidos. Los materiales basados en HDPE son más cristalinos que los basados en LDPE y éstos a su vez tienen una mayor cristalinidad que los basados en EVA.

6.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Dos imágenes típicas de la estructura celular de las muestras bajo estudio fueron mostradas en la figura 5 a y b. Primero se observa que la estructura celular de estas espumas es de poro cerrado y que no existen restos de agente espumantes.

Una distribución del tamaño medio de poro, medido a partir de las micrografías, esta ilustrada en la figura 6 para algunas espumas. A partir de ella puede evaluarse el tamaño medio de celda ϕ y el coeficiente de asimetría η (tabla 4). Todas las muestras estudiadas resultaron ser simétricas. Además, cuando se midió el tamaño medio de celda en las tres direcciones posibles se encontró que las muestras eran isotropas en su estructura celular. Esto es consecuencia del proceso de espumado de estos materiales. Una representación gráfica del tamaño medio de celda para cada una de las densidades y familia de espumas evaluadas se ilustra en la figura 7. No se observa una variación clara con la densidad.

La figura 8 es una micrografía característica de las paredes celulares (intersección de dos poros) y de una arista (intersección de tres o mas celdas). El espesor medio de pared fue medido directamente en la pantalla del microscopio y su valor graficado para cada una de las densidades (figura 9). Aquí tampoco se observa una clara tendencia con la densidad. La fracción de masa en las aristas fue evaluado por el método de Kuhn [16] y sus valores están registrados en la tabla 4.

De la observación de las figuras 7 y 9, ϕ y ξ presentan la misma forma cuando son representadas en función de la densidad. Es bien

conocido que para una forma de poro dada es posible determinar el espesor de pared medio usando la ecuación [17]:

$$\phi(1 - f_s) \frac{\rho_f}{\rho_0} = C \xi, \quad (1)$$

donde ρ_f es la densidad de la espuma y ρ_0 es la densidad del polímero sólido a partir del cual fue hecha la espuma, ϕ y ξ son los tamaños medio de celda y el espesor de pared celular y C es una constante que da cuenta de la geometría de las celdas. El valor que mejor ajusta nuestro resultado fue $C = 3.53 \pm 0.40$ [18, 19], lo cual establece que las geometrías más probables de las celdas de las espumas son las de dodecaedros pentagonales o tetracaidecaedro, cuyos valores teóricos son 3.46 y 3.348 respectivamente.

Una micrografía SEM de la geometría de las celdas se puede visualizar en las figuras 10 a y b. Es fácil notar que las caras de las celdas se asemejan más a la de dodecaedros pentagonales indicando que ésta es la geometría más probable en los materiales espumados por un proceso de disolución de nitrógeno a alta presión. Esto es importante para establecer modelos matemáticos que puedan predecir las propiedades macroscópicas, térmicas y mecánicas de estos materiales en función de las características celulares medibles de las espumas.

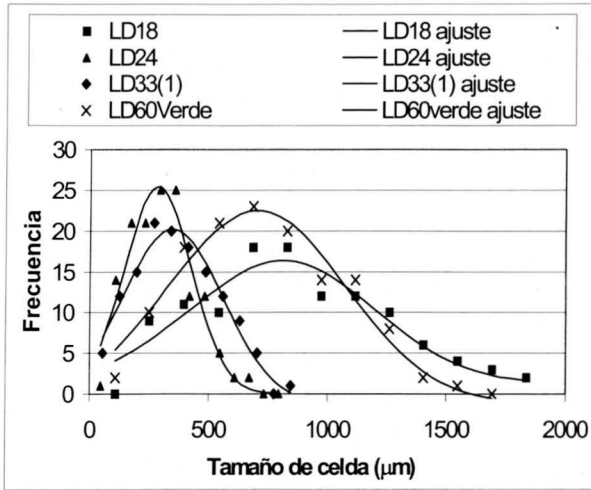


Figura 6. Distribución de tamaño de celda para algunas espumas basadas en LDPE.

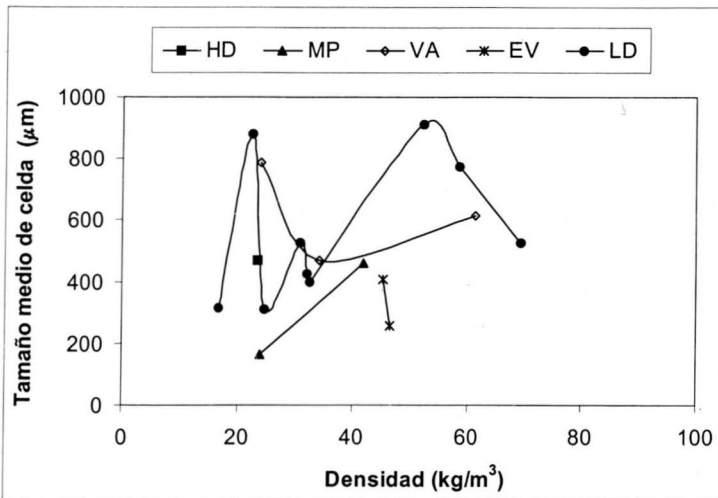


Figura 7. Tamaño medio de celda en función de la densidad para todas las espumas en estudio. N = espuma negra.

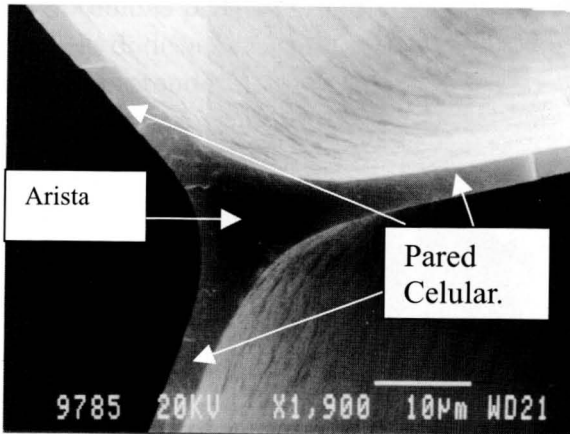


Figura 8. Micrografía de paredes celulares y de una arista.

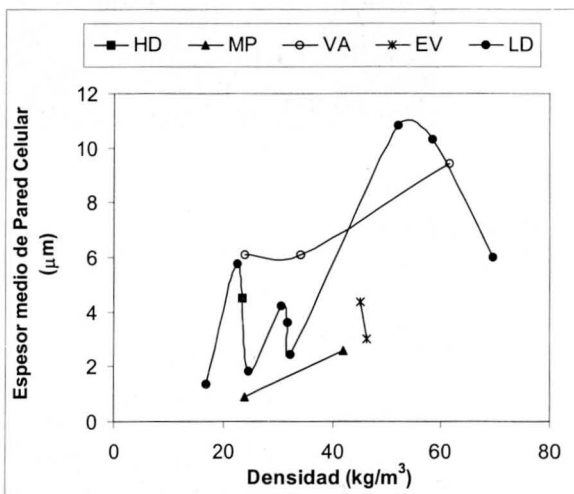
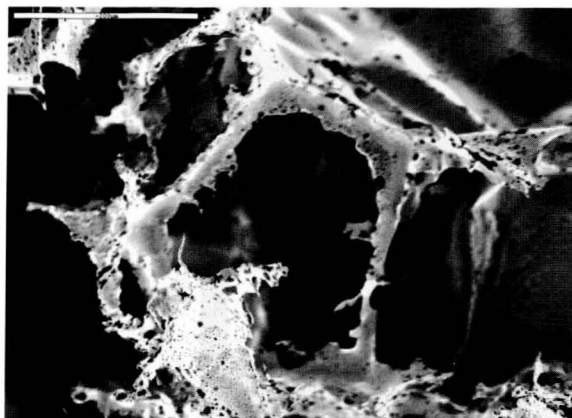
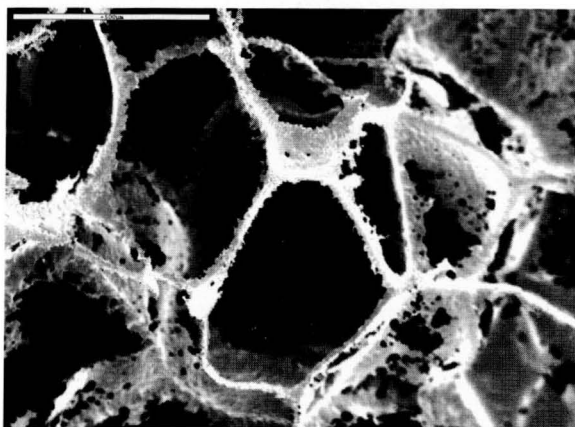


Figura 9. Espesor medio de pared en función de la densidad para todas las espumas en estudio.



a



b

Figura 10. Micrografías de celdas individuales de las espumas bajo estudio. a) espuma HD30, b) Espuma LD18.

7. Conclusiones

De los análisis de calorimetría diferencial de barrido DSC es posible establecer que el polímero sólido que compone las paredes y aristas celulares de las espumas es el mismo para las distintas densidades del mismo tipo de espumas (misma T_m y χ_c). Los resultados obtenidos por SEM muestran dos cosas: primero, que ϕ y ξ son proporcionales, como lo establece la relación teórica, y segundo, que la geometría promedio más probable de las celdas de

las espumas obtenidas por un proceso de disolución de nitrógeno a alta presión es la dodecaedros pentagonales. Esto último es importante cuando se pretende realizar modelos teóricos de propiedades macroscópicas de estos materiales celulares en función de características microscópicas medibles.

Agradecimientos

El autor agradece a COLCIENCIAS por la asistencia financiera durante su estadía en España, tiempo durante el cual se desarrollo este trabajo. También agradece a J. A. De Saja y M. A. Rodríguez, profesores del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Valladolid (España).

Referencias

1. B. R. Seymour and Ch. E. Carraher Jr., *Introducción a la Química de los Polímeros* (Reverté, 1995).
2. N. G. McCrum, C. P. Buckley and C. B. Bucknall, *Principles of Polymers Engineering* (Oxford, 1997).
3. E. L. Madruga, *Revista de Plásticos Modernos* **467** (mayo de 1995).
4. U. W. Gedde, *Polymer Physics* (Chapman & Hall, London, 1995).
5. C. Khemani Kishan, *Polymeric Foams*, Science and Technology, (American Chemical Society, Washington, 1997).
6. L. J. Gibson and M. F. Ahsby, *Cellular Solids: Structure and Properties* (Pergamon, Oxford, 1988), p. 1.
7. A. Cunningham and N. C. Hilyard, *Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour*, Ed. by N. C. Hilyard and A. Cunningham (Chapman and Hall, London, 1994).

8. J. M. Gómez Fatou, *Polímeros de Adición*, en Anuario de Plásticos (1985).
9. N. Fernández del Amo, *Revista de Plásticos Modernos* **467**, 439 (1995).
10. J. M. Charrier, *Polymeric Materials and Processing: Plastics, Elastomers, and Composites* (Oxford University Press, 1990), p. 63.
11. R. R. Puri and K. T. Collington, *Cellular Polymers* **7**, 57 (1988).
12. R. R. Puri and K. T. Collington, *Cellular Polymers* **7**, 219 (1988).
13. D. E. Eaves, *Cellular Polymers* **7**, 297, (1988).
14. O. Almanza, Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (2000).
15. B. Wunderlich, in *Macromolecular Physics*, Vol. 2 (Academic Press, New York, 1973, 1976).
16. J. Kuhn, H. P. Ebert, M. C. Arduini-Schuster, D. Buttner and J. Fricke, *Int. J. Mass Transfer* **35**, 1795, (1992).
17. L. R. Glicksman, in *Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour*, Ed. by N. C. Hilyard and Cunningham (Chapman and Hall, 1994).
18. O. Almanza, M. A. Rodríguez and J. A. De Saja, *Cellular Polymers* **18** (1999).
19. O. Almanza, M. A. Rodríguez and J. A. De Saja, *J. Polym. Sci. B: Polymer Physics* **38**, 993 (2000).