

Aplicación de microesferas poliméricas expandibles en la elaboración de materiales: Una revisión de la literatura

Application of expandable polymeric microspheres in the manufacturing of materials: A literature review

Recibido: 07-06-2016 Aceptado: 03-11-2016

Juan Sebastián Vélez Herrera¹
Sandra Milena Velásquez Restrepo²
Diego Hernán Giraldo Vásquez³
Patricia Castaño Rivera⁴

¹ Colombiano, Investigador del Centro de Diseño y Manufactura del Cuero del SENA Itagüí, Antioquia. Ingeniero de Materiales. Grupo BIOMATIC - Biomecánica, Materiales, TIC, Diseño y Calidad para el Sector cuero, plástico, caucho y sus cadenas productivas.

² Colombiana, Líder de Innovación y Desarrollo Tecnológico del Centro de Diseño y Manufactura del Cuero del SENA Itagüí, Antioquia. Bioingeniera, Magíster en Ingeniería, Especialista en Gerencia. Grupo BIOMATIC - Biomecánica, Materiales, TIC, Diseño y Calidad para el Sector cuero, plástico, caucho y sus cadenas productivas.

³ Colombiano, Profesor del programa de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Antioquia. Ingeniero Mecánico, Magíster en Ingeniería. Grupo de Materiales Poliméricos.

⁴ Colombiana, Instructora del Centro de Diseño y Manufactura del Cuero del SENA Itagüí, Antioquia. Ingeniera de Materiales. Grupo BIOMATIC - Biomecánica, Materiales, TIC, Diseño y Calidad para el Sector cuero, plástico, caucho y sus cadenas productivas.

Resumen

La gestión estratégica de la información científico-tecnológica resulta cada vez más importante para innovar en el desarrollo de nuevos productos y procesos. El trabajo investigativo en diferentes áreas como por ejemplo la ciencia de los materiales, en conjunto con la industria, es la fórmula perfecta para descubrir un producto, mejorar uno existente y encontrarle aplicaciones alternativas. Este artículo presenta una revisión de la literatura acerca de las principales características y tendencias en la utilización de microesferas poliméricas expandibles, incluyendo aplicaciones derivadas tanto de estudios terminados como de líneas de investigación en desarrollo. Algunas aplicaciones destacadas son: la modificación superficial de algunos tipos de materiales como el cuero, aislamiento térmico, fabricación de piezas para automóviles y fabricación de prótesis maxilofaciales. Entre las aplicaciones potenciales que vale la pena resaltar están: la fabricación de materiales con aislamiento acústico y como componente en materiales, tales como los elastómeros para la obtención de suelas livianas y cómodas.

Palabras clave: Materiales poliméricos; Expancel; compuesto de caucho; suelas y liviandad.

Abstract

The strategic management of the scientific and technological information is increasingly more important to innovate the development of new products and processes. The research work in different areas such as materials science along with industries, is the perfect formula to find a product, improve an existing one and so find alternative applications to it. This paper presents a review of the literature on the main features and trends in the use

of the expandable polymeric microspheres, including applications derived from completed studies and developing research lines. Some important applications are: the surface modification on some materials such as, leather, thermal insulation, car parts and maxillofacial prosthesis manufacture. Potential applications that are worth noting are: the manufacture of materials with sound insulation, and as a component in elastomers for the production of lightweight and comfortable soles.

Keywords: expandible polymeric microspheres; Expancel; rubber compound; soles and lightness.

Introducción

Cada día, nuevos materiales incursionan en el mercado, gracias a los resultados del trabajo científico que convergen con las necesidades industriales para una aplicación específica. Las microesferas poliméricas expandibles (MPE), producidas por la multinacional holandesa Akzo Nobel, con el nombre comercial Expancel® (Minerals, n.d.) son un ejemplo de ello. Actualmente, se aplican en el desarrollo de diferentes materiales, gracias a ciertas propiedades, entre las cuales, las más importantes son: baja densidad, capacidad de aislamiento acústico, resistencia a la corrosión y capacidad de modificar superficies (Rangari, Jeelani, Zhou & Jeelani, 2008). El creciente interés por mejorar el desempeño de las MPE y encontrarles otros usos, ha afianzado los estudios relacionados con sus características y procesamiento (Osorio & Londoño, 2011). Sin embargo, al realizar una revisión minuciosa en la bases de datos Scopus, se encontró que las investigaciones publicadas sobre las MPE, hasta la fecha, son significativamente pocas. Conclusión a la cual se llegó al comparar las publicaciones relacionadas con otro tipo de microesferas como las de vidrio.

Es decir, puede intuirse que el campo de aplicación de las MPE para el desarrollo de nuevos materiales aún está por descubrirse. En el caso de los materiales elastoméricos son pocos los estudios que incluyen el uso de las MPE, entre ellos se ha encontrado que han sido empleadas para la elaboración de llantas y prótesis maxilofaciales. En estos productos las MPE redujeron la cantidad de materia prima, disminuyeron el peso, bajaron el costo y mermaron el consumo de energía durante el procesamiento (Hatamleh, Polyzois, Nuseir, Hatamleh & Alnazzawi, 2015; Liu et al., 2013; Mori & Hotaka, 2003; Yamaguchi & Amino, 2003).

La industria del calzado puede ser un sector importante para el uso de las MPE como materia prima. Esto se intuye dadas las características y funcionalidad de las MPE y además por el hecho de que las compañías existentes del sector que son altamente competitivas, invierten cada vez más en la innovación de sus productos para cubrir la demanda de usuarios más exigentes. Por ejemplo, la liviandad es una característica que se obtiene en un material compuesto debido a la expansión de estas microesferas en él. Si este material se aplica en suelas, contribuiría a obtener un zapato más liviano y saludable para el usuario.

Actualmente, la industria del calzado está empleando diversos tipos de materiales poliméricos para la fabricación de suelas, entre los cuales se destacan: el poli (cloruro de vinilo) (PVC), el poli (etilen-vinilacetato) (EVA), el poliuretano (PU), el poliuretano termoplástico (TPU) y el caucho natural (NR, por sus siglas en inglés) (Bruckner, Odenwald, Schwanitz, Heidenfelder & Milani, 2010). A excepción del NR tanto el EVA, como el PVC y el PU son polímeros sintéticos y todos han sido ampliamente estudiados (Kim, Park, Chowdhury & Kim, 2004; Lopes, Ferreira, Russo & Dias, 2015).

En 1868, el caucho comenzó a usarse como material para suelas para calzado deportivo, y ya en el siglo XX, con el desarrollo de nuevas variedades de caucho y aditivos para mejorar sus propiedades, su uso en suelas se incrementó significativamente.

En los años de 1940 y 1960, Puma y Adidas, en Europa, y Tiger en Japón empezaron a implementar criterios biomecánicos y médicos para el diseño y elaboración de sus zapatos. Enfoque que adoptaron otras empresas como Nike, Converse y Brooks en la década de 1970 (Galarza & González, 2014; Palopoli, 2014). Esto indudablemente repercutió en el avance de ciertas líneas de investigación, principalmente en ciencia de los materiales, diseño y biomecánica.

El panorama descrito permite vislumbrar la oportunidad de aprovechar nuevos materiales, como es el caso de las MPE, para el procesamiento de diversos elastómeros y en particular de los cauchos empleados en la industria del calzado, y así contar con una nueva alternativa para este tipo de aplicaciones especialmente porque el concepto de liviandad es altamente influyente para el desarrollo del calzado deportivo y femenino.

Por tanto, el desarrollo de nuevos materiales base caucho y MPE, es un tema de estudio importante, que

aún no se ha explorado lo suficiente y cuyos resultados conllevarían a una aplicación alternativa para las MPE.

Con el fin de desarrollar este tipo de materiales, primero que todo es indispensable realizar una revisión de la literatura e identificar las aplicaciones científicas y tecnológicas actuales de las MPE. Así, se obtendría el conocimiento teórico sobre las características y la funcionalidad de las MPE, y además la viabilidad de su inserción en materiales elastoméricos. Por tal motivo, este trabajo presenta una revisión de la literatura sobre el caucho, los aditivos que se usan en las formulaciones de este material, sobre las MPE y de manera particular sobre las aplicaciones de estas microesferas.

Generalidades sobre el caucho

Los elastómeros o cauchos son un tipo de material polimérico de gran interés debido a que presentan propiedades físicas, químicas y mecánicas de gran utilidad. Dentro de ellas se mencionan: su elevada elasticidad, su alta resistencia al ambiente y a altas temperaturas, su capacidad de aislamiento eléctrico y su densidad relativamente baja. Su obtención puede darse de manera natural o sintética; los cauchos sintéticos son obtenidos por medio de reacciones químicas, donde participa un mismo monómero o varios monómeros, y entre ellos se destacan: el estireno butadieno (SBR), polibutadieno (BR), etileno propileno dieno (EPDM), cloropreno o neopreno (CR) y el acrilonitrilo butadieno (NBR). En cuanto al caucho natural, se obtiene luego de la coagulación del látex que se extrae del árbol de la especie *Hevea brasiliensis*, originaria de la región amazónica (Martínez, 2005; Osorio, 2013; Urrego, 2014).

Con el descubrimiento del proceso de vulcanización en el año 1839 por Charles Goodyear, los materiales producidos en caucho han incrementado su participación sustancialmente en el mercado mundial, hasta el punto de ser hoy en día de alta utilidad en diferentes campos o sectores como el automovilístico, sellamientos, perfilería, vestuario y calzado (Castaño, 2012; Isayev, 2013; Peláez, Velásquez, & Giraldo, 2014), siendo éstos algunos de los más relevantes.

En el año 2015 se reportó que la producción mundial del caucho oscilaba cerca de los 12.196 millones de toneladas y algunas estimaciones pronosticaron que para el 2016 la producción aumentaría llegando a cifras cercanas a los 12.255 millones de toneladas (Industrial Global Union, 2013), Ministerio de Agricultura, 2016. La demanda de este material ha presentado un incremento sustancial en las

últimas décadas, tan solo en los últimos 13 años su consumo aumentó en promedio en un 4% al año (De Carvalho et al., 2013; Malaysia, 2015). Por esta razón, los avances que ha alcanzado la industria del caucho en los últimos años, se han visto reflejados en la diversidad de aplicaciones que hoy en día se solicitan para este tipo de material.

Aditivos empleados en la formulación de compuestos de caucho

El desarrollo que han presentado los materiales elastoméricos se debe en gran medida a su formulación, en la cual se adicionan en determinada proporción sustancias al material base o matriz, para lograr un objetivo específico (Peña, 2007; Vargas, 2004). Generalmente, con ello se busca mejorar ciertas características del material base, tales como el desempeño durante su funcionamiento. Consecuentemente, se amplían sus campos de aplicación y se mejoran sus prestaciones (Osorio & Londoño, 2011).

Los aditivos empleados en la formulación de cauchos se denominan en general según su funcionalidad como: cargas o rellenos, plastificantes, agentes de protección, activadores, acelerantes y vulcanizantes, siendo estos algunos de los más relevantes.

La densidad y la proporción de los aditivos determinarán la densidad final del compuesto de caucho. Así por ejemplo, el negro de humo que es más denso que el caucho, incrementará la densidad del compuesto conformado cuanta más cantidad de negro de humo sea adicionado en él, por el contrario los aceites o los plastificantes, cuya densidad es menor a la del caucho, disminuirán la densidad del compuesto en la medida que su contenido aumenta (Peña, 2007; Vargas, 2004).

Algunas sustancias provenientes de fuentes naturales, se emplean como aditivos para compuesto de caucho, tales como las fibras naturales (Jacob, Thomas, & Varughese, 2004; Zhou, Fan, Chen, & Zhuang, 2015) y las cenizas de palma (Ooi, Ismail, & Bakar, 2013, 2014). Otros aditivos de carácter nanométrico, como la sílice, las nanoarcillas y los nanotubos de carbono también son investigados (Alipour, Naderi & Ghoreishy, 2013; George, Rajan, Aprem, Thomas & Kim, 2016; Park et al., 2013; Yáñez Bolívar, 2007; Ziraki, Zebarjad & Hadianfard, 2016).

Actualmente se están empleando otros aditivos que actúan como *agentes espumantes*, de los cuales ya existe gran cantidad de referencias, marcas y tipos. Estos agentes pueden ser del tipo químico o no químico (Osorio

& Londoño, 2011). En el primer tipo, ocurre una reacción química que genera un producto residual, que puede ser gas, agua u otra partícula. Por lo tanto se forman poros y burbujas en la estructura del material que contiene al agente espumante, luego de ocurrir la reacción. Si en la reacción hay liberación o absorción de calor, los agentes químicos a su vez pueden ser del tipo exotérmico o endotérmico, respectivamente (Osorio & Londoño, 2011). En el caso de los agentes del tipo no químico, no ocurre reacción tal que cause algún producto residual.

Entre las principales características que estos agentes proporcionan a un material se encuentran: reducción de la densidad, alta resistencia por unidad de peso, mayor aislamiento térmico, mejores cualidades de absorción de energía o de impacto directo y la reducción en los costos al emplear menor cantidad del material base para un mismo volumen (AkzoNobel, 2013; Barzegari, Yao, & Rodrigue, 2013; Osorio & Londoño, 2011).

Como se indica en ciertas investigaciones (González, Álvarez García, & Abreu González, 2008; Ibarra, Posadas & Esteban-Martínez, 2004) los agentes espumantes del tipo no químico ya han sido utilizados como aditivos para el NR, la silicona y el BR.

Las MPE son agentes espumantes del tipo no químico, que se han empleado como aditivos para el caucho, como rellenos de baja densidad. (AkzoNobel, 2014a; Meguriya & Tomizawa, 2001; Wilson et al., 2007). Así por ejemplo, la adición de MPE en silicona permitió obtener un material que proporcionó mayor rendimiento en prótesis maxilofaciales (Hatamleh et al., 2015; Liu et al., 2013) y también en llantas de NR y BR (Mori & Hotaka, 2003; Yamaguchi & Amino, 2003).

A pesar de la gran variedad existente de aditivos para compuestos de caucho, continúa la investigación para desarrollar nuevos, y lograr otras formulaciones que permitan reducir costos, mejorar propiedades mecánicas, integrar funciones de varias piezas en una sola y disminuir la densidad del material compuesto final (Osorio & Londoño, 2011).

Uso de las MPE como aditivo en diferentes tipos de materiales

Dentro de la variedad de MPE empleadas en el procesamiento de diferentes tipos de materiales, se ha encontrado que un tipo de agente espumante no químico

de gran uso es el producto de la multinacional holandesa AkzoNobel, conocido como Expancel® (Ahmad, 2001; AkzoNobel, 2014b, 2014c, 2014d). Este producto son microesferas de color blanco, con tamaño de partícula de 10 a 40 µm (sin expandir), conformadas por una cubierta o base polimérica, que en general es poliacrilonitrilo (PAN), EVA o en algunas ocasiones poli(metacrilato de metilo) (PMMA) (Everett, Matic, Harveyii & Kee, 1998; Soares & Nachtigall, 2013; Vaikhanski & Nutt, 2003) y en su interior contiene un hidrocarburo en estado líquido, el cual bajo calor aumenta su presión al pasar al estado gaseoso. Así, se reduce la cubierta polimérica y se produce la expansión de las partículas, es decir se incrementa su volumen (Andersson, Griss & Stemme, 2002; Lu, Broughton & Winfield, 2016; Tomalino & Bianchini, 1997). El rango de temperatura para su expansión, en general, se encuentra entre los 80 y 240°C (AkzoNobel, 2013; Osorio & Londoño, 2011). Cabe aclarar que existen varias referencias de Expancel®, diferenciadas según su proceso de obtención y las condiciones óptimas de trabajo (Banea, Silva, Carbas & Campilho, 2014; Lu et al., 2016; Osorio & Londoño, 2011; Scognamillo et al., 2014). Para cada una de ellas es diferente el rango de temperatura y el diámetro final de expansión (Minerals, n.d.). Así por ejemplo, un tipo de MPE, puede tener un rango de expansión entre 80 y 190°C, y un aumento del diámetro correspondiente a 4 veces su diámetro inicial, como se muestra en la Figura 1.(A) (Andersson et al., 2002), mientras que para las referencias: 930-120, 951-120, 551-40, 820-40 y 051-40, los rangos de temperatura y los diámetros finales de expansión son diferentes, como se indica en la Figura 1.(B).

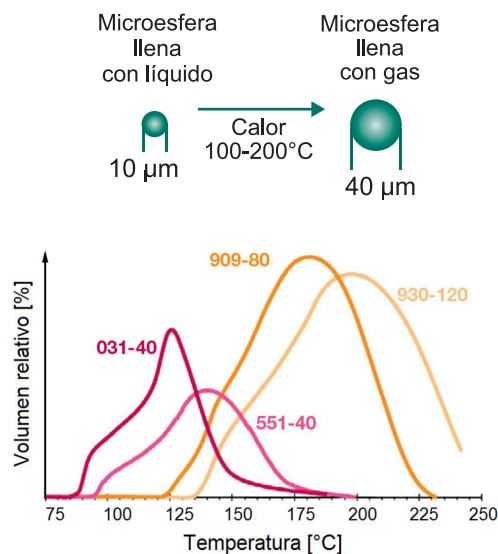


Figura 1. (A) Esquema de la expansión de las MPE (Andersson et al., 2002) y (B) Intervalos de expansión de diferentes tipos de MPE (Minerals, n.d.)

Las MPE son una alternativa novedosa como agente espumante ya que se ha reportado que usado en una dosificación de 3% en peso, genera una reducción en peso del material hasta del 38% en piezas plásticas rotomoldeadas (Osorio & Londoño, 2011). Este tipo de efecto es una gran ventaja económica para ciertas empresas manufactureras, ya que para la elaboración de sus productos podrían utilizar menor cantidad de materia prima.

Las MPE se han empleado en procesos de inyección, extrusión y rotomoldeo por su fácil manipulación y por la obtención de piezas con celdas 100% cerradas y de tamaño de celda controlado, según sea el tipo de esfera empleada (Osorio & Londoño, 2011). Otro material al cual se le ha adicionado MPE es a las mezclas con cemento (Aglan et al., 2009).

Aplicaciones de las MPE en la industria del calzado

La industria del calzado está en la búsqueda constante de nuevos materiales y nuevas tecnologías que minimicen los impactos negativos que generan sus productos en la salud de las personas (Ochoa, 2011). Los conceptos de calzado más flexible y liviano son esenciales para lograrlo.

El mercado local ofrece calzado con algunas características especiales en cuanto al diseño y materiales, otros mercados principalmente de carácter internacional presentan nuevas tecnologías para la elaboración de suelas y plantillas. Ciertas investigaciones han desarrollado suelas con aditivos expandibles (Erb, Jin Kim & Grott, 2006). Así mismo, la multinacional AkzoNobel ha reportado el uso de MPE en materiales termoplásticos para suelas

(AkzoNobel, 2014b). Es decir, las investigaciones son evidencia de la tendencia actual consistente en incorporar agentes espumantes en materiales empleados para suelas de zapatos. Esto fundamenta la posibilidad de realizar investigaciones para evaluar la adición de MPE en caucho, para suelas de óptima calidad, más livianas y con buenas prestaciones mecánicas.

Evolución de las MPE desde su origen

Adicionalmente a la búsqueda bibliográfica que se realizó en diferentes bases de datos, se llevó a cabo una vigilancia tecnológica empleando la base de datos con mayor cantidad de resúmenes y referencias bibliográficas de literatura científica conocida: Scopus. Esta herramienta mostró cómo la investigación en el área de los materiales es constante y aumenta vertiginosamente. El término de búsqueda utilizado inicialmente fue "Expancel", debido a que esta es la marca comercial registrada de las MPE más empleadas. Como resultado de la búsqueda se encontraron 31 publicaciones relacionadas.

Se realizó un análisis del número de publicaciones por año, los países que han publicado investigaciones asociadas a las MPE y las áreas de interés que han estudiado este tipo de material. En la Figura 2 se presenta el número de publicaciones por año en temas relacionados con las MPE desde los años 80 hasta el año 2015. El año 2008 presentó el mayor número de escritos referentes a las MPE (Expancel®), con un total de 6 documentos. Mientras que en los periodos comprendidos entre 1981 a 1993 y 1995 a 2001 no hubo publicaciones. En el 2015, solo se hizo una publicación.

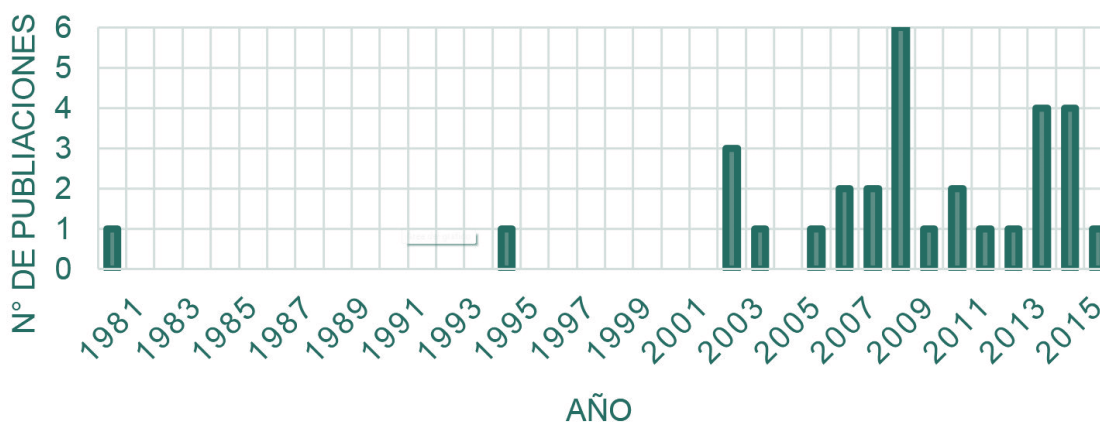


Figura 2. Documentos por año sobre MPE en el mundo. Recopilado de Scopus.

El primer estudio sobre las MPE data del año 1981; si bien han sido tema de estudio de diferentes autores, hay otros aún no abordados, como es el efecto de la incorporación de las MPE en matrices de caucho, su procesabilidad, comportamiento mecánico, entre otros. Son temáticas de una complejidad propia que requieren de un abordaje holístico para su real desarrollo.

A partir del año 2001, aumentó la publicación de estudios sobre las MPE, gracias al avance de la tecnología y con ella el desarrollo de nuevos equipos que permitieron estudiar este tipo de materiales y su comportamiento.

Aunque hoy en día hay diversos tipos de microesferas en el mercado, entre las cuales se destacan las de vidrio pues han sido más ampliamente estudiadas para diversas aplicaciones, la publicación de estudios sobre las MPE ha sido intermitente. Esta situación podría cambiar, pues como

se ha mencionado las MPE presentan características que son de interés para ciertos sectores industriales y aplicaciones aún no explorados, con lo cual las investigaciones sobre ellas pueden ir en aumento.

Al identificar el país en donde se publicaron los 31 documentos, se obtuvo un total de 15. La Figura 3 muestra el ranking de países que se encuentran investigando, innovando y desarrollando estudios en el tema de las MPE. Si bien la cantidad de publicaciones sobre este tema es significativamente inferior a la de otro tipo de materiales, es cierto que la diferencia en el número de publicaciones entre países es relevante. Cabe resaltar que Estados Unidos presenta un total de 10 publicaciones, mientras que Suecia presenta 4 publicaciones, Canadá y Japón 3, mientras que China, Alemania, Polonia y Ucrania poseen 2 publicaciones.

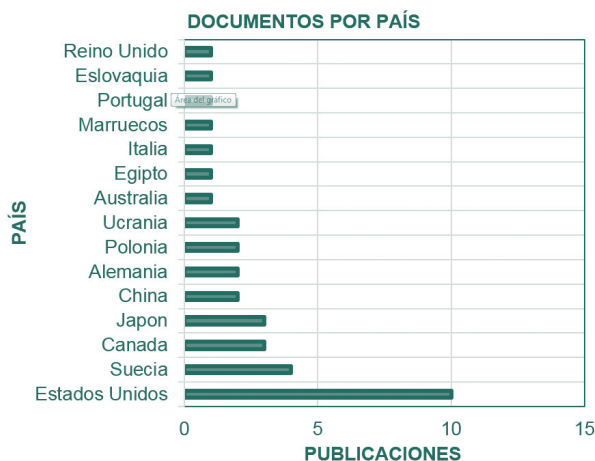


Figura 3. Documentos por país sobre MPE. Recopilado de Scopus.

Otro aspecto que es vital para desarrollar esta comparación es la cantidad de grupos de investigación y el número de investigadores vinculados a éstos, relacionados con el estudio de las MPE. En Colombia, el estudio de este tipo de material ha sido limitado, son pocos los investigadores y los grupos de investigación existentes, con líneas de investigación sobre las MPE.

Finalmente, se compararon los 31 documentos encontrados de acuerdo con la ecuación de búsqueda "Expancel", con el área temática al cual pertenecen. Sin embargo, la comparación inicial se realizó en 15 áreas temáticas, de las cuales son de interés solo 7, debido a los campos de aplicación que se quieren abordar. La Tabla 1 presenta la totalidad de documentos por área temática.

Tabla 1. Número de publicaciones por área temática. Recopilado de Scopus.

Documentos por área temática	Número de publicaciones	Proporción sobre el total
Ingeniería	17	32%
Ciencia de los materiales	16	30%
Bioquímica, genética y biología molecular	5	9%
Ingeniería química	5	9%
Química	4	8%
Física y Astronomía	4	8%
Medicina	2	4%

Conclusiones

La vigilancia tecnológica en temas afines a los campos de acción de un grupo de investigación conlleva a que se detecten alternativas de alto potencial de aplicación. Este fue el caso de las microesferas poliméricas expandibles (MPE), que pueden ser empleadas en las áreas de investigación del Centro de Diseño y Manufactura del Cuero, del SENA. Por lo cual se procedió a realizar una revisión de la literatura con miras a establecer, además de la vigilancia tecnológica, un estado del arte sobre ese tipo de productos y de esa manera identificar posibles líneas de investigación en la temática.

La revisión de la literatura permitió identificar que son relativamente pocos los estudios realizados sobre las MPE, y que la mayoría de las publicaciones sobre el tema provienen de la ciencia e ingeniería de los materiales, y en menor cantidad en áreas como la bioquímica, la ingeniería química, la física y la medicina. Se concluye entonces que las MPE son utilizadas en diversas aplicaciones, pero es pertinente avanzar en su estudio con miras a buscar nuevos campos de acción.

Una de las alternativas más viables para las MPE es usarlas en materiales elastoméricos, dadas las necesidades de la industria del caucho por reducir el peso de los productos, y las MPE tienen precisamente como mayor ventaja su muy baja densidad. En especial, pueden ser bastante atractivas para la industria del calzado por la marcada tendencia de este sector industrial a disminuir peso en las suelas. Sin embargo, es necesario realizar estudios sobre su influencia en la cinética de vulcanización, su compatibilidad con matrices poliméricas tanto polares como no polares, el efecto sobre propiedades mecánicas, térmicas y de aislamiento acústico, por citar los factores más relevantes cuando se desarrollan compuestos en caucho.

Referencias

- Aglan, H., Shebl, S., Morsy, M., Calhoun, M., Harding, H., & Ahmad, M. (2009). Strength and toughness improvement of cement binders using expandable thermoplastic microspheres. *Construction and Building Materials*, 23(8), 2856–2861. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.031>
- Ahmad, M. a F. (2001). Flexible vinyl resiliency property enhancement with hollow thermoplastic microspheres. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 7(3), 156–161. Retrieved from http://www.scopus.com/record/display.url?eid=2-s2.0-0039562963&view=basic&origin=AuthorNamesList&txGid=isqVaNZCtSWVEKn6aIQ_807:2
- AkzoNobel. (2013). Breve introducción a las microesferas Expancel. Recuperado de: https://www.akzonobel.com/expancel/system/Images/AkzoNobel_Expancel_Short_introduction_ES_tcm65-75515.pdf
- AkzoNobel. (2014a). Foaming of rubber with Expancel microspheres. Recuperado de: https://www.akzonobel.com/expancel/system/Images/AkzoNobel_Expancel_the_multiperformance_additive_tcm65-81146.pdf
- AkzoNobel. (2014b). Microesferas Expancel en termoplásticos. Recuperado de https://www.akzonobel.com/expancel/system/Images/AkzoNobel_Expancel_Short_introduction_ES_tcm65-75515.pdf
- AkzoNobel. (2014c). Microesferas Expancel en extrusión.
- AkzoNobel. (2014d). Microesferas Expancel en Inyección de Molde.
- Alipour, A., Naderi, G., & Ghoreishy, M. H. (2013). Effect of nanoclay content and matrix composition on properties and stress-strain behavior of NR/EPDM nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(2), 1275–1284. <http://doi.org/10.1002/app.37752>
- Andersson, H., Griss, P., & Stemme, G. (2002). Expandable microspheres — surface immobilization techniques. *Sensor and Actuators B*, 84, 290–295.
- Banea, M. D., Silva, L. F. M., Carbas, R. J. C., & Campilho, R. D. S. G. (2014). Mechanical and thermal characterization of a structural polyurethane adhesive modified with thermally expandable particles. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 54, 191–199. <http://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2014.06.008>

- Barzegari, M. R., Yao, J., & Rodrigue, D. (2013). Mechanical properties of density graded foams: Tensile properties. *Cellular Polymers*, 32(6), 323–342.
- Bruckner, K., Odenwald, S., Schwanitz, S., Heidenfelder, J., & Milani, T. (2010). Polyurethane-foam midsoles in running shoes - Impact energy and damping. *Procedia Engineering*, 2(2), 2789–2793. <http://doi.org/10.1016/j.proeng.2010.04.067>
- Castaño, N. (2012). Incorporación de residuos de caucho vulcanizado pos industrial obtenidos por trituración mecánica a mezclas puras de EPDM. Universidad EAFIT.
- De Carvalho Alves, L., Rubinger, M. M. M., Do Couto Tavares, E., Anczak, J., Pacheco, E. B. A. V., Visconte, L. L. Y., & Oliveira, M. R. L. (2013). Syntheses, spectroscopic characterization, crystal structure and natural rubber vulcanization activity of new disulfides derived from sulfonyldithiocarbimates. *Journal of Molecular Structure*, 1048, 244–251. <http://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.05.062>
- Erb, R., Jin Kim, H., & Grott, M. (2006). Shoe having an inner sole incorporating microspheres. <http://doi.org/10.1074/JBC.274.42.30033>. (51)
- Everett, R., Matic, P., Harveyii, D., & Kee, a. (1998). The microstructure and mechanical response of porous polymers. *Materials Science and Engineering A*, 249(1-2), 7–13. [http://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00557-7](http://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00557-7)
- Galarza González, L. K. (2014). Diseño de colecciones de calzado tipología elegante para pie supinador o pronador basado en el estudio del zapato deportivo que cuentan con dispositivos de corrección de pisada. Universidad Tecnológica Equinocial.
- George, S. C., Rajan, R., Aprem, A. S., Thomas, S., & Kim, S.S. (2016). The fabrication and properties of natural rubber-clay nanocomposites. *Polymer Testing*, 51, 165–173. <http://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.03.010>
- González, R. A., Álvarez García, E., & Abreu González, K. (2008). Influencia de los aditivos sobre las propiedades mecánicas de los elastómeros. *Tecnología Química*, XXVIII(2), 26–34.
- Hatamleh, M. M., Polyzois, G. L., Nuseir, A., Hatamleh, K., & Alnazzawi, A. (2015). Mechanical Properties and Simulated Aging of Silicone Maxillofacial Elastomers: Advancements in the Past 45 Years. *Journal of Prosthodontics*, 1–9. <http://doi.org/10.1111/jopr.12409>
- Ibarra, L., Posadas, P., & Esteban-Martínez, M. (2004). Influence of some additives on rheological properties, viscosity, and dynamic mechanical properties in NR compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(1), 332–344. <http://doi.org/10.1002/app.20919>
- Industrial Global Union. (2013). Conferencia Mundial del Caucho de Industrial Global Union (p. 29). Retrieved from http://www.vdsz.hu/files/73/401/report_-_world_rubber_conference_spanish_cover.pdf
- Isayev, A. I. (2013). Recycling of Rubbers. *The Science and Technology of Rubber*. <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-394584-6.00020-0>
- Jacob, M., Thomas, S., & Varughese, K. T. (2004). Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites. *Composites Science and Technology*, 64(7-8), 955–965. [http://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00261-6](http://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00261-6)
- Kim, M. S., Park, C. C., Chowdhury, S. R., & Kim, G. H. (2004). Physical properties of ethylene vinyl acetate copolymer (EVA)/natural rubber (NR) blend based foam. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(5), 2212–2216. <http://doi.org/10.1002/app.21174>
- Liu, Q., Shao, L. Q., Xiang, H. F., Zhen, D., Zhao, N., Yang, S. G., ... Xu, J. (2013). Biomechanical characterization of a low density silicone elastomer filled with hollow microspheres for maxillofacial prostheses. *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition*, 24(11), 1378–1390. <http://doi.org/10.1080/09205063.2012.762292>
- Lopes, D., Ferreira, M. J., Russo, R., & Dias, J. M. (2015). Natural and synthetic rubber/

- waste - Ethylene-Vinyl Acetate composites for sustainable application in the footwear industry. *Journal of Cleaner Production*, 92, 230–236. <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.063>
- Lu, Y., Broughton, J., & Winfield, P. (2016). Surface modification of thermally expandable microspheres for enhanced performance of disbondable adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 66, 33–40. <http://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2015.12.007>
- Malaysia, L. G. (2015). Natural Rubber Statistics. Retrieved from <http://www.lgm.gov.my/nrstat/NRstatisticworld.aspx>
- Martínez Covalada, H. J. (2005). La cadena del caucho en Colombia. Bogotá. Recuperado de <http://www.agrocadenas.gov.co>
- Meguriya, N., & Tomizawa, N. (2001). Silicone rubber compositions. <http://doi.org/10.1016/j.73>
- Minerals, B. (n.d.). Expancel microspheres an Introduction. Retrieved from http://www.boud.com/sites/default/files/u27/boud_minerals_-_introduction_to_expancel_thermoplastic_microspheres.pdf
- Ministerio de Agricultura. (2016). Cadena de caucho natural.
- Mori, M., & Hotaka, T. (2003). Rubber composition for tire.
- Ochoa, M. (2011). Evaluación medioambiental del sector del calzado: casos de Almansa y Elda. Cuides. Retrieved from <http://www.publicacionescajamar.es/pdf/publicaciones-periodicas/cuaderno-interdisciplinar-de-desarrollo-sostenible-cuides/7/7-463.pdf>
- Ooi, Z. X., Ismail, H., & Bakar, A. A. (2013). Optimisation of oil palm ash as reinforcement in natural rubber vulcanisation: A comparison between silica and carbon black fillers. *Polymer Testing*, 32(4), 625–630. <http://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.02.007>
- Ooi, Z. X., Ismail, H., & Bakar, A. A. (2014). Characterization and Properties of Pretreatment Effect on Oil Palm Ash Filled Natural Rubber Vulcanizates. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53(2), 123–129. <http://doi.org/10.1080/03602559.2013.843696>
- Osorio, D., & Londoño, M. A. (2011). Estudio del comportamiento y del impacto del agente no químico “Expancel” en el proceso de rotomoldeo. Eafit.
- Osorio Naranjo, L. M. (2013). Estudio sobre el mercado del caucho natural para la fabricación de materia prima y productos en la planta de Santa Clara en Tarazá, Antioquia. Universidad EAFIT.
- Palopoli, E. (2014). Los hombres que hicieron la historia de las marcas deportivas. *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53). <http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Park, S. M., Lim, Y. W., Kim, C. H., Kim, D. J., Moon, W. J., Kim, J. H., Seo, G. (2013). Effect of carbon nanotubes with different lengths on mechanical and electrical properties of silica-filled styrene butadiene rubber compounds. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 712–719. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.10.012>
- Peláez Arroyave, G., Velásquez Restrepo, S., & Giraldo Vásquez, D. (2014). Aditivos para el procesamiento del caucho natural y su aplicación en pequeñas plantaciones de caucho. *Informador Técnico*, 78(2), 166–174. Recuperado de http://revistas.sena.edu.co/index.php/inf_tec/article/view/100
- Peña Rojas, J. R. (2007). Evaluación de formulaciones de caucho natural con cargas orgánicas e inorgánicas. Universidad Central de Venezuela.
- Rangari, V. K., Jeelani, M. I., Zhou, Y., & Jeelani, S. (2008). Fabrication and characterization of MWCNT / thermoplastic microsphere nanocomposite foams. *International Journal of Nanoscience*, 7, 161–169.
- Scognamillo, S., Bounds, C., Thakuri, S., Mariani, A., Wu, Q., & Pojman, J. a. (2014). Frontal

- cationic curing of epoxy resins in the presence of defoaming or expanding compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(11), 1–11. <http://doi.org/10.1002/app.40339>
- Soares, F. A., & Nachtigall, S. M. B. (2013). Effect of chemical and physical foaming additives on the properties of PP/wood flour composites. *Polymer Testing*, 32(4), 640–646. <http://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.02.009>
- Tomalino, M., & Bianchini, G. (1997). Heat-expandable microspheres for car protection production. *Progress in Organic Coatings*, 32, 17–24.
- Urrego, W. (2014). Efecto del sistema de vulcanización en la cinética de reacción y en las propiedades físico-químicas de un caucho natural colombiano. Universidad EAFIT.
- Vaikhanski, L., & Nutt, S. R. (2003). Synthesis of composite foam from thermoplastic microspheres and 3D long fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34(8), 755–763. [http://doi.org/10.1016/S1359-835X\(03\)00139-8](http://doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00139-8)
- Vargas, M. (2004). Evaluación de formulaciones de EPDM con cargas orgánicas e inorgánicas. Universidad Central de Venezuela.
- Wilson, S. A., Jourdain, R. P. J., Zhang, Q., Dorey, R. A., Bowen, C. R., Willander, M., Persson, K. (2007). New materials for micro-scale sensors and actuators An engineering review. *Reports: A Review Journal*, 56, 1–129. <http://doi.org/10.1016/j.msar.2007.03.001>
- Yamaguchi, Y., & Amino, N. (2003). Rubber composition for tire tread having high performance on ice and pneumatic tire using the same. [http://doi.org/10.1016/j.\(73\)](http://doi.org/10.1016/j.(73))
- Yanez Bolivar, R. E. (2007). Estudio de la influencia de cargas nanométricas en las propiedades de formulaciones de caucho nitrilo. Universidad Simón Bolívar.
- Zhou, Y., Fan, M., Chen, L., & Zhuang, J. (2015). Lignocellulosic fibre mediated rubber composites: An overview. *Composites Part B: Engineering*, 76, 180–191. <http://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.02.028>
- Ziraki, S., Zebarjad, S. M., & Hadianfard, M. J. (2016). A study on the tensile properties of silicone rubber/polypropylene fibers/silica hybrid nanocomposites. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 57, 289–296. <http://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.01.019>