



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Departamento de física de la materia
condensada, cristalografía y mineralogía



CELLMAT

Cellular Materials Laboratory

Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

Caracterización del comportamiento retrógrado del sistema PMMA-CO₂ mediante visualización directa

Autor: Diego Gutiérrez Carrascal

Tutor: Javier Pinto Sanz

Co-Tutor: Daniel Cuadra Rodríguez y Miguel Ángel Rodríguez Pérez

AGRADECIMIENTOS

Tras un intenso periodo de aproximadamente cinco meses, hoy es el día: escribo este apartado de agradecimientos para finalizar mi trabajo de fin de grado. Ha sido un periodo de aprendizaje intenso, no solo en el ámbito científico, sino también a nivel personal. Redactar este trabajo ha tenido un gran impacto en mi y es por eso que me gustaría agradecer a todas aquellas personas que me han ayudado y apoyado durante este proceso.

En primer lugar, me gustaría agradecer al personal del Laboratorio de Materiales Celulares (Cell.Mat) por su colaboración. Me habéis apoyado enormemente y siempre habéis estado ahí para ayudarme cuando lo necesitaba. Particularmente me gustaría nombrar a mi co-tutor, Daniel Cuadra Rodríguez. Me gustaría agradecerle tu cooperación y darte las gracias por todas las oportunidades que me has dado durante la investigación sobre mi trabajo.

Además, me gustaría dar las gracias a mi tutor Javier Pinto-Sanz, por su valiosa ayuda. Definitivamente me has brindado todas las herramientas necesarias para completar mi trabajo de fin de grado satisfactoriamente. Sin olvidarme de Miguel Ángel Rodríguez Pérez, quien fue la primera persona con quien tuve contacto académico dentro del departamento, concediéndome esta oportunidad en el Laboratorio de Cell.Mat.

También me gustaría dar las gracias a mis padres y a mi hermano por sus sabios consejos y su comprensión. Siempre habéis estado ahí para mí.

Finalmente, mis amigos. No solo habéis estado ahí para apoyarnos entre nosotros en los momentos difíciles, sino que también hemos tenido charlas sobre otras cosas no relacionadas con la universidad y artículos científicos.

Muchas gracias.

Diego Gutiérrez Carrascal

ÍNDICE

1. RESUMEN / ABSTRACT	7
2. MARCO DE TRABAJO	9
3. INTRODUCCIÓN: Pasado, presente y futuro de los polímeros	10
4. OBJETIVOS	16
5. ESTADO DEL ARTE	17
I. ESTRUCTURA FÍSICA	17
II. POLÍMEROS AMORFOS	19
i. Cambio de fase (Temperatura de transición vítrea, T_g)	21
ii. Comparación de T_g con T_m	23
iii. Influencia del peso molecular	26
III. MATERIALES CELULARES	28
i. Clasificación de materiales celulares	29
ii. Materiales nanocelulares	29
iii. Proceso de fabricación de PMMA nanocelular	30
iv. Depleción de la T_g a consecuencia del agente plastificante ...	34
6. FABRICACIÓN, INSTRUMENTACIÓN Y SOTFWARE	40
I. MATERIALES	40
II. FABRICACIÓN DE MUESTRAS SÓLIDAS	43
III. INSTRUMENTACIÓN EXPERIMENTAL	45
IV. SOFTWARE	47
7. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	48
I. CALORIMETRÍA (DSC)	48
II. MEDICIÓN SISTEMÁTICA DE LA SOLUBILIDAD	49
III. MÉTODO ÓPTICO DE VISUALIZACIÓN DIRECTA	50
i. Relación de Lorentz-Lorenz	50
ii. Refracción	53
IV. MODELOS TEÓRICOS	61
i. Modelo de Chow	61

ii.	Modelo de Cha-Yoon	62
iii.	Modelo de Condo-Sanchez	64
V.	EVIDENCIAS TEÓRICAS DEL COMPORTAMIENTO RETRÓGRADO	69
8.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	71
I.	MÉTODO ÓPTICO DE VISUALIZACIÓN DIRECTA	71
II.	CANTIDAD DE GAS ABSORBIDA	73
9.	PRESENTACIÓN DE RESULTADOS	74
I.	MÉTODO ÓPTICO DE VISUALIZACIÓN DIRECTA	74
i.	Introducción	74
ii.	Caracterización del comportamiento retrógrado	75
iii.	Discusión	80
II.	CANTIDAD DE GAS ABSORBIDA	83
i.	Discusión	85
10.	CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO	87
11.	BIBLIOGRAFÍA	90

1. RESUMEN / ABSTRACT

El objetivo principal de este trabajo es la caracterización del comportamiento de la temperatura de transición vítrea del sistema PMMA-CO₂ a través de una ruta de caracterización alternativa, no utilizada hasta la fecha, que consiste en un estudio de carácter óptico denominado *método óptico de visualización directa*. Así mismo, se ha comprobado el carácter retrogrado de la temperatura de transición vítrea en este sistema.

Por un lado, se ha realizado una investigación sobre la influencia de la variación de los parámetros de temperatura y presión sobre la T_g en tres sistemas PMMA-CO₂. Para ello, se han empleado presiones inferiores a los 5.5 MPa, y se ha trabajado en un rango de temperaturas entre 25 y 110 °C. Por otro lado, se ha estudiado, a modo de comprobación de resultados, la transición entre ambas fases mediante la cantidad de gas, CO₂, absorbida por muestras de PMMA a ciertas condiciones de presión y temperatura.

Además, cada uno de los grados del material de partida, PMMA, tiene diferentes características, como el peso molecular, la temperatura de transición vítrea, la viscosidad, el índice de fluidez, etc. Se ha probado que dichas propiedades influyen y denotan la disposición y variación de la depleción de la temperatura de transición vítrea, proporcionando información para generar un modelo predictivo para este sistema.

Palabras clave: *transición vítrea, polimetilmetacrilato, dióxido de carbono, método óptico de visualización directa, autoclave.*

The aim of this work is the characterization of the behavior of the glass transition temperature of the PMMA-CO₂ system through an alternative characterization method, not used before, which consists of an optical study called *optical method of direct visualization*. Likewise, the retrograde character of the glass transition temperature in this system has been verified.

On the one hand, a research on the influence of the variation of temperature and pressure parameters on T_g in three PMMA-CO₂ systems has been carried out. For this, pressures lower than 5.5 MPa have been used, as well as temperatures in a range between 25 and 110 °C. On the other hand, the transition between both phases has been studied, as a result verification, by the amount of gas, CO₂, absorbed by PMMA samples at certain pressure and temperature conditions.

Furthermore, each of the grades of the starting material, PMMA, has different characteristics, such as molecular weight, glass transition temperature, viscosity, flow index, etc. It has been proved that said properties influence and denote the disposition and variation of the depletion of the glass transition temperature, providing information to generate a predictive model for this system.

Keywords: glass transition, polymethyl methacrylate, carbon dioxide, optical method of direct visualization, autoclave.

2. MARCO DE TRABAJO

El presente trabajo se enmarca dentro de las líneas de investigación del Laboratorio de Materiales Celulares (CellMat), perteneciente al Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid. Los objetivos del grupo de investigación se centran en el desarrollo de materiales celulares avanzados y en el estudio de sus propiedades con el fin de establecer una relación completa producción-estructura-propiedades. Esto permite a este laboratorio la fabricación de materiales celulares con propiedades a la carta que se adaptan a la demanda de las múltiples aplicaciones que tienen este tipo de materiales en el mercado.

3. INTRODUCCIÓN: Pasado, presente y futuro de los polímeros.

- **¿Qué son los polímeros y de dónde vienen?**

Etimológicamente la palabra polímero viene del griego: πολυς [polys] "mucho" y μέρος [meros] "parte" o "segmento", este nombre se debe a que los polímeros están hechos de largas cadenas de moléculas, es decir, son macromoléculas formadas por la unión mediante enlaces covalentes de una o más unidades simples llamadas monómeros. Dado que generalmente tienen un carácter orgánico, los polímeros son abundantes en la naturaleza. Como por ejemplo la celulosa, el material que forma las paredes celulares de las plantas, es un polímero natural muy común. Además de otros como el almidón, la seda o el ADN. Pero no solo hay polímeros orgánicos, durante el último siglo y medio, los humanos han aprendido a fabricar polímeros sintéticos, a veces utilizando sustancias naturales como la celulosa, pero más a menudo utilizando compuestos de carbono derivados del petróleo y otros combustibles fósiles. Los polímeros sintéticos están formados por largas cadenas de átomos, dispuestos en unidades repetidas, habitualmente mucho más largas que las que se encuentran en la naturaleza. Es la longitud de estas cadenas, y los patrones en los que están agrupados, lo que hace que los polímeros sean fuertes, ligeros y flexibles. Estas propiedades otorgan a los polímeros sintéticos utilidades excepcionales, y desde que aprendimos a crearlos y manipularlos, los polímeros se han convertido en una parte esencial de nuestras vidas. Especialmente en los últimos 50 años, los polímeros han saturado nuestro mundo y han cambiado la forma en que vivimos. Algunos ejemplos de polímeros sintéticos son los siguientes: el polietileno, el nailon o la baquelita.

- **El primer polímero sintético**

El primer polímero sintético fue inventado en 1869 por John Wesley Hyatt, quien se inspiró en la oferta de 10,000 dólares de una firma de Nueva York para

cualquiera que pudiera proporcionar un sustituto para el marfil. La creciente popularidad de los billares había puesto una tensión en el suministro de marfil natural, obtenido a través de la matanza de elefantes salvajes. Al tratar la celulosa, derivada de la fibra de algodón, con alcanfor, Hyatt descubrió un polímero, el celuloide, que podía fabricarse en una variedad de formas e imitar sustancias naturales como el cuerno, el lino y el marfil.

Este descubrimiento fue revolucionario. Por primera vez, la fabricación humana no se vio limitada por los límites de la naturaleza. Ahora los humanos podrían crear nuevos materiales. Este desarrollo ayudó no solo a las personas sino también al medio ambiente. La industria publicitaria elogió al celuloide como salvador de animales como el elefante y la tortuga. A partir de estos hechos, se pensó que los polímeros sintéticos podrían proteger el mundo natural de las fuerzas destructivas de la necesidad humana.

La creación de nuevos materiales también ayudó a liberar a las personas de las limitaciones sociales y económicas impuestas por la escasez de recursos naturales. El celuloide barato hizo que la riqueza material se generalizara y se pudiera obtener de forma asequible. Y la revolución de los plásticos recién comenzaba.

- **El desarrollo de nuevos polímeros**

En 1907, Leo Baekeland inventó la baquelita, el primer polímero completamente sintético, lo que significa que no contenía moléculas encontradas en la naturaleza. Baekeland había estado buscando un sustituto sintético para la goma laca, un aislante eléctrico natural, para satisfacer las necesidades de los Estados Unidos que se estaban electrificando rápidamente. La baquelita no solo era un buen aislante; también era duradero, resistente al calor y, a diferencia del celuloide, ideal para la producción mecánica en masa. Comercializado como "el material de los mil usos", la baquelita podría moldearse en casi cualquier cosa, brindando infinitas posibilidades.

Los éxitos de Hyatt y Baekeland llevaron a las principales compañías químicas a invertir en la investigación y desarrollo de nuevos polímeros, y pronto se incorporaron nuevos polímeros al celuloide y la baquelita.

- **Los polímeros y la industria militar**

La Segunda Guerra Mundial requirió una gran expansión de la industria de los polímeros. La necesidad de preservar los escasos recursos naturales hizo de la producción de alternativas sintéticas una prioridad. Los polímeros proporcionaron esos sustitutos. El nailon, inventado por Wallace Carothers en 1935 como una seda sintética, se usó durante la guerra para paracaídas, cuerdas, armaduras corporales, forros de cascos y más. Por otro lado, el plexiglás proporcionó una alternativa al vidrio para las ventanas de los aviones. El aumento en la producción de polímeros continuó después del fin de la guerra, pues las posibilidades de los polímeros dieron una visión casi utópica de un futuro con abundante riqueza material gracias a estos materiales seguros y económicos que los humanos podrían moldear a su gusto.

- **Preocupaciones crecientes sobre los polímeros**

El optimismo sin mancha sobre los polímeros no duró. En los años de la posguerra, hubo un cambio en las percepciones del mundo, ya que los polímeros ya no eran vistos como inequívocamente positivos. Los escombros plásticos en los océanos se observaron por primera vez en la década de 1960; una década en la que se empezó a tener más conciencia sobre los problemas ambientales. Reflejado en varios estudios sobre los peligros de los pesticidas químicos, el fatídico derrame de petróleo en la costa de California y el contaminado río Cuyahoga en Ohio, el cual se incendió, lo que generó preocupación por la contaminación. A medida que se difundía la conciencia sobre los problemas ambientales aumentaba la preocupación ante la persistencia de los desechos plásticos.

- **Residuos y salud**

La reputación de los polímeros disminuyó aún más en los años 70 y 80 a medida que aumentaba la ansiedad por el desperdicio. El plástico se convirtió en un objetivo especial porque, si bien muchos de los productos de plástico son desechables, el plástico permanece para siempre en el medio ambiente. Fue la industria del plástico la que ofreció el reciclaje como solución. En la década de 1980, la industria de los plásticos lideró un impulso influyente para recolectar y procesar materiales reciclables como parte de los sistemas de gestión de residuos. Sin embargo, el reciclaje está lejos de ser perfecto, y la mayoría de los plásticos todavía terminan en vertederos o en el medio ambiente.

La reputación de los polímeros ha sufrido aún más debido a la creciente preocupación por la amenaza potencial que representan para la salud humana. Estas preocupaciones se centran en los aditivos que entran en los plásticos durante el proceso de fabricación, lo que los hace más flexibles, duraderos y transparentes. Algunos científicos y miembros del público están preocupados por la evidencia de que estos químicos se filtran de los plásticos y se introducen en nuestros alimentos, agua y cuerpos. En dosis muy altas, estos productos químicos pueden alterar el sistema endocrino (u hormonal). Los investigadores se preocupan particularmente por los efectos de estos químicos en los niños y lo que significa la acumulación continua para las generaciones futuras.

- **Revolución de los polímeros: Materiales celulares**

El estudio de materiales celulares (materiales bifásicos en los que un gas se ha dispersado en una fase sólida), más concretamente el de los polímeros celulares (comúnmente conocidos como espumas), ha sido de gran interés durante las últimas décadas. Actualmente vivimos en una sociedad que necesita de materiales específicos para aplicaciones concretas en multitud de sectores. Hay una necesidad de nuevos materiales al mismo ritmo que la tecnología avanza.

El interés despertado por estos materiales radica en los beneficios que se pueden obtener gracias a la mejora de algunas de sus propiedades con respecto al polímero sólido. Así pues, los materiales celulares presentan una reducción de densidad y por tanto de peso y coste, una mejor absorción de energía al impacto, o un muy buen aislamiento térmico, entre otras. Estas propiedades hacen que tengan una gran presencia en sectores tecnológicos como pueden ser la construcción, el envasado, la automoción, etc.

En los años 80 se produjo un importante avance tecnológico en la fabricación de estos materiales. Se lograron desarrollar nuevas tecnologías de producción que permitieron reducir el tamaño de celda de los materiales celulares desde centenas de micras a 10 μm . Nacieron así los denominados materiales microcelulares. Se demostró además que la reducción del tamaño de celda da lugar a una mejora en las propiedades mecánicas de estos nuevos materiales con respecto a las que presentaban los materiales celulares convencionales.

Para seguir mejorando las propiedades de los materiales celulares, la estrategia más prometedora es continuar disminuyendo el tamaño de celda. Fue de esta forma como se dio lugar a materiales con tamaños de celda por debajo de la micra, surgiendo así una nueva clasificación, los materiales nanocelulares. Estos materiales se caracterizan por presentar tamaños de celda menores a los 1 μm y una densidad de celdas mucho mayor comparada con los microcelulares, (pasando de 10^9 a 10^{14} celdas/cm³).

- **El futuro de los polímeros**

A pesar de la creciente desconfianza, los polímeros son críticos para la vida moderna. La investigación en profundidad de procesos de fabricación y caracterización polímeros hacen posible el desarrollo de computadoras, teléfonos celulares y la mayoría de los avances de la medicina moderna para salvar vidas. Ligeros y buenos para el aislamiento, los polímeros ayudan a ahorrar los combustibles fósiles utilizados en la calefacción y el transporte.

Quizás los plásticos, siendo más baratos y económicos que otros materiales, han elevado el nivel de vida sustituyendo a los materiales que se venían empleando en muchas aplicaciones. Reemplazar los materiales naturales por polímeros ha hecho que muchas de nuestras posesiones sean más baratas, más ligeras, más seguras y más fuertes.

Ya que está claro que los polímeros tienen un lugar valioso en nuestras vidas, desarrollar plásticos más seguros y sostenibles es el siguiente paso y para ello es necesario mejorar nuestro entendimiento de estos materiales. Dentro de ese objetivo se encuadra este trabajo, que pretende caracterizar a través de un nuevo e innovador método de medida el comportamiento retrógrado del polimetilmetacrilato (PMMA), basándose en un estudio de carácter óptico, bajo condiciones previamente fijadas de temperatura y presión. Dado que todos los polímeros manifiestan un cambio de fase entre dos estados, *rubber* y *glass*, la motivación de este estudio recae en un polímero en el que la relación entre la temperatura y la presión es multivaluada y no univaluada, como es el caso de la inmensa mayoría de polímeros, de ahí el término *retrógrado*.

El interés de este trabajo reside en que, a día de hoy, no se conocen precedentes experimentales de caracterización a través de ningún método similar al propuesto en este trabajo; es por ello que el trabajo que sigue tiene una elevada originalidad.

4. OBJETIVOS

Los objetivos principales para este trabajo se definen a continuación:

- Estudiar el comportamiento retrógrado del sistema PMMA-CO₂ con la puesta a punto de una nueva técnica de caracterización, denominada *método óptico de visualización directa*, que permita determinar este comportamiento.
 - Estudiar la influencia del peso molecular, y otras características como la T_g inicial, viscosidad, etc. en este comportamiento.
- Correlacionar modelos experimentales y datos obtenidos.

5. ESTADO DEL ARTE

I. ESTRUCTURA FÍSICA

Existen diferentes formas de clasificar a los polímeros, una de ellas puede ser en base a su composición química (Homopolímeros y copolímeros), otra según el origen de su composición (Naturales y sintéticos), también en función de su forma o según su mecanismo de polimerización, pero la forma más común de clasificar los polímeros es según su estructura física, ésta se muestra en la Figura 1, donde en primer lugar se separan en tres grupos: termoplásticos, elastómeros y termoestables. A su vez, los termoplásticos se dividen en tres categorías: cristalinos, semicristalinos y amorfos. Dicho método de clasificación tiene una ventaja en comparación con otras caracterizaciones, ya que se basa esencialmente en la estructura molecular subyacente de los polímeros. ^{[1],[2]}

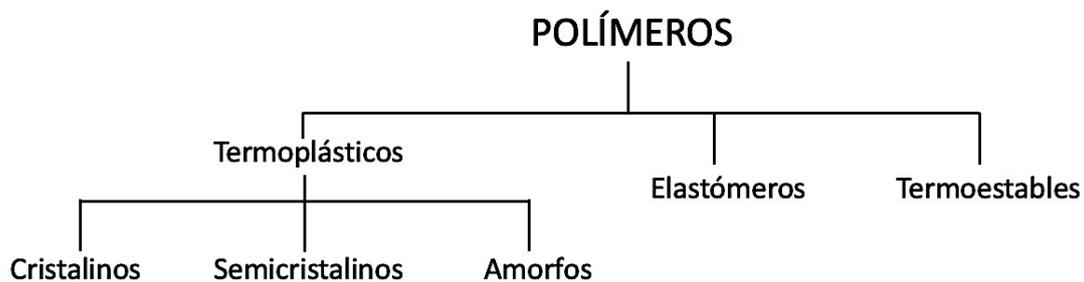


Figura 1. Esquema de clasificación de polímeros en función de su estructura física.

- **Termoplásticos**, a menudo denominados plásticos, son polímeros lineales o ramificados que se vuelven líquidos con la aplicación de calor. Estos materiales pueden moldearse en cualquier forma utilizando técnicas de procesamiento tales como moldeo por inyección y extrusión, y ahora constituyen, con mucho, la mayor proporción de los polímeros en la producción comercial.

Como se indicó anteriormente se pueden subdividir en tres categorías en función del orden de su estructura: cristalinos, semicristalinos y amorfos. Si estos presentan una estructura completamente ordenada se dice que son cristalinos y

están caracterizados por su temperatura de fusión T_m , por encima de la cual dichos polímeros se pueden transformar en subproductos mediante técnicas convencionales de procesamiento de polímeros, tales como extrusión, moldeo por inyección y moldeo por compresión. Aunque, en general, los termoplásticos no cristalizan fácilmente al enfriarse al estado sólido porque esto requiere un ordenamiento considerable de las macromoléculas altamente enrolladas y enredadas presentes en el estado líquido. Aquellos que cristalizan invariablemente no forman materiales perfectamente cristalinos, sino que son semicristalinos con regiones tanto cristalinas como amorfas, es decir, presentan una estructura combinada con regiones ordenadas y desordenadas respectivamente. Las fases cristalinas de tales polímeros se caracterizan por su temperatura de fusión T_m y sus fases amorfas por su temperatura de transición vítrea T_g .

Sin embargo, muchos termoplásticos son completamente amorfos e incapaces de cristalizar. Los polímeros amorfos presentan una estructura desordenada y se caracterizan por su temperatura de transición vítrea T_g .

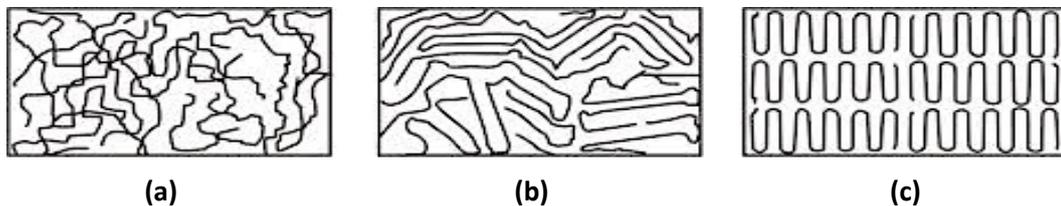


Figura 2. Representación esquemática de la familia de polímeros termoplásticos en función del orden de las cadenas que los conforman. Donde (a) es un sistema amorfo, (b) semicristalino y (c) cristalino. [1]

- **Elastómeros**, son polímeros con viscoelasticidad (es decir, tanto de viscosidad como de elasticidad) y caracterizados por fuerzas intermoleculares muy débiles, y generalmente tiene un módulo de Young bajo y alta tensión de falla en comparación con otros materiales. Estos polímeros pueden estirarse fácilmente a extensiones altas (por ejemplo, de 3x a 10x sus dimensiones originales) y recuperar rápidamente las dimensiones originales cuando se libera la tensión aplicada. Esta propiedad extremadamente importante y útil es un reflejo de su estructura

molecular en la cual la red es de baja densidad de reticulación¹. Cada uno de los monómeros que se unen entre sí para formar el polímero están normalmente compuesto de carbono, hidrógeno, oxígeno o silicio. Los elastómeros son polímeros amorfos que se encuentran por encima de su temperatura de transición vítrea, de ahí esa considerable capacidad de deformación.

- **Termoestables**, normalmente son materiales rígidos y son polímeros en los que el movimiento de la cadena está muy restringido por un alto grado de reticulación. Son intratables una vez formados y se degradan en lugar de convertirse en fluidos con la aplicación de calor. Es por esto que su procesamiento a menudo se realiza mediante procesos, como el moldeo por compresión, que requieren cantidades mínimas de flujo.

II. POLÍMEROS AMORFOS

Dado que el carácter de este estudio se basa en un polímero del grupo de los termoplásticos y más en profundidad en uno de tipo amorfo, destacar el comportamiento de dicha familia es algo esencial.

El estado amorfo puede ser alcanzado por agrupación de macromoléculas lineales o ramificadas sin que exista un principio ordenador de la disposición de las cadenas, o bien por estructuras fuertemente reticuladas que suelen poseer una disposición irregular de las cadenas.

En el estado amorfo las macromoléculas se extienden sobre un dominio espacial que en primera aproximación corresponde a una esfera de radio $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ donde $\langle r^2 \rangle$ es la distancia (entre los extremos) cuadrática media de las cadenas moleculares. ^[3]

Este parámetro está directamente relacionado tanto con el peso molecular del polímero como con la viscosidad. Esto se puede observar mediante la estimación del

¹ La reticulación es una reacción química por la cual los polímeros se unen en cadenas tridimensionales formando una especie de red. Tras esta reacción, las propiedades del polímero inicial cambian.

incremento de la viscosidad al introducir un disolvente en el polímero soluto, y a partir de ahí la relación del radio con el peso molecular.

Una forma simple de obtener una buena predicción es mediante el resultado de Einstein para la suspensión diluida de esferas sólidas. El resultado de Einstein es,

$$\frac{(\mu - \mu_s)}{\mu_s} = 2.5 \phi \quad (1)$$

donde μ y μ_s son la viscosidad de la suspensión y del disolvente, respectivamente, y ϕ es la fracción de volumen ocupado por las esferas. Considerando las moléculas del polímero como esferas de radio $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, se obtiene:

$$\frac{(\mu - \mu_s)}{\mu_s} \approx c \langle r^2 \rangle^{3/2} \approx c M_w^{3/2} \quad (2)$$

donde c es el número de moléculas del polímero por unidad de volumen y M_w el peso molecular del polímero.^[4]

A su vez, Kirste et al. determinaron ^[5], tanto teórica como experimentalmente una relación entre el radio de giro y el peso molecular en polímeros amorfos, en particular para el PMMA ^[6].

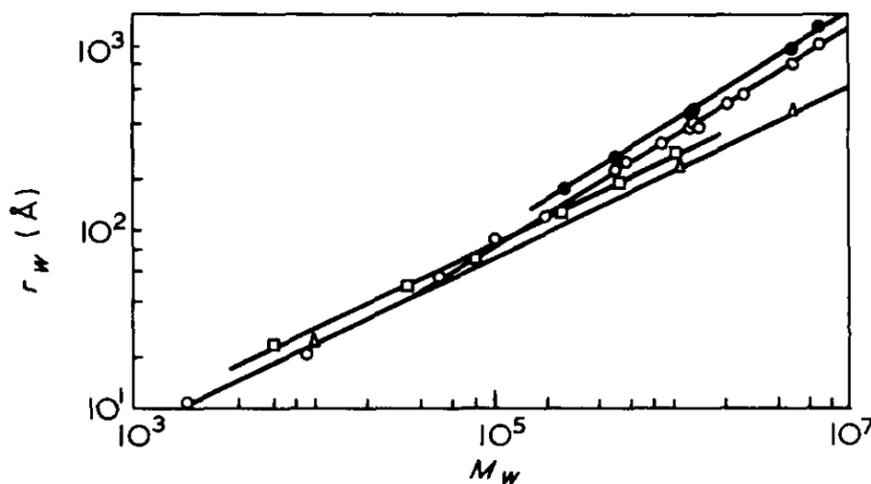


Figura 3. Relación gráfica entre el radio de giro del PMMA en estado *glass* y en soluciones diluidas en compuestos de bajo peso molecular obtenidas por diferentes técnicas. ^[5]

Dando como resultado la relación entre ambas magnitudes,

$$\langle r^2 \rangle = 0.096 M_w^{0.98} \quad (3)$$

Los polímeros amorfos constan de dominios, los cuales están formados por un conjunto de moléculas, y esto origina que los polímeros tengan una estructura reticular no permanente que condicione su comportamiento viscoelástico, es decir, el grado de reticulación supedita la capacidad que tiene el polímero de estar formando una red tridimensional y debido a los posibles cambios de fase esto no siempre es constante pudiéndose modificar dicha estructura dando al material propiedades viscoelásticas.

Dichos polímeros no suministran diagramas de difracción de rayos X nítidos, lo cual implica que no contienen regiones ordenadas (en forma cristalina); su estructura se puede considerar como una maraña de regiones sin ordenar (sin orientación precisa).

i. Cambio de fase (Temperatura de transición vítrea, T_g):

Dichos materiales muestran dos comportamientos caracterizados por el movimiento de las cadenas que conforman el polímero: donde las cadenas pueden permanecer estáticas (como si estuvieran “congeladas”), es decir, el estado *glass*, o por el contrario que las cadenas presenten movilidad, dicho estado se denomina estado *rubber*.

A pesar del cambio en las propiedades físicas de un material a través de su transición vítrea, la transición no se considera una transición de fase; más bien es un fenómeno que se extiende sobre un rango de temperatura y está definido por varios factores. Dichos factores incluyen la velocidad de enfriamiento constante y un umbral de viscosidad, entre otros. Al enfriarse o calentarse a través de este rango de transición vítrea, el polímero también presenta un paso suave en el coeficiente de dilatación térmica, en el calor específico y en el volumen específico, y la ubicación de estos efectos depende nuevamente de la historia del material [7]. A nivel macroscópico se puede observar esta transición de un sólido de estado similar al vidrio a un estado de

alta viscosidad, incrementándose la flexibilidad del material. Como se indicó anteriormente, la temperatura a la que sucede el cambio se denomina temperatura de transición vítrea o T_g .

En un modelo más reciente de transición vítrea, la temperatura de transición vítrea corresponde a la temperatura a la cual el espacio generado en el interior del material, denominado volumen libre, es suficientemente elevado como para que las macromoléculas puedan moverse en su totalidad. Como resultado de la entrada fluctuante de energía térmica en la matriz líquida, los armónicos de las oscilaciones se alteran constantemente y se crean cavidades temporales (volumen libre) entre los elementos, cuyo número y tamaño dependen de la temperatura. La temperatura de transición vítrea T_{g0} definida de esta manera es una constante de material fija del estado desordenado (no cristalino) que depende solo de la presión.^[8]

La variación del volumen específico, V_s , se puede detectar en función del tiempo, si la temperatura del material está próxima a la T_g , o puede ser tan lenta que no se aprecie, si la temperatura está muy por debajo de T_g . La disminución de V_s con el tiempo indica que, aunque lentamente, ocurren algunos cambios conformacionales en el polímero, que conducen al empaquetamiento de forma más densa del sólido. Para una temperatura T superior a T_g los cambios conformacionales que conducen al descenso de V_s con T son rápidos, y la contracción del sólido no se retrasa respecto del enfriamiento. Pero al aproximarse T a T_g los cambios conformacionales se hacen más lentos y no tienen tiempo de ocurrir en el intervalo de tiempos marcado por la rapidez con que desciende T . Por ello, en T_g aparece un salto en el valor del coeficiente de dilatación, α . Lo que implica que el sólido tiene menor capacidad de variar su volumen (o su entropía) con T .

Dicha transición se interpreta en términos de la capacidad de los grupos atómicos de las cadenas para sufrir movimientos conjuntamente localizados. En el estado denominado *glass* no hay energía térmica disponible para permitir que segmentos de la cadena se muevan como un todo; los movimientos de los átomos individuales quedan restringidos a pequeñas zonas alrededor de sus posiciones de equilibrio; la estructura resiste la deformación, además es rígida y quebradiza. Pero a medida que la

T se acerca a T_g , está disponible, en un intervalo relativamente estrecho de temperatura, suficiente energía térmica para permitir movimientos moleculares mayores, que implican movimientos condicionados de los átomos. En términos dimensionales, en una escala macroscópica el material retiene propiedades de un sólido pero aun así están permitidas y son posibles grandes deformaciones, mientras que a escala microscópica el material se comporta en cierto sentido como un líquido.

La transición vítrea es una transición termodinámica de segundo orden:

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad ; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad \text{1er Orden} \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad \text{2º Orden} \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V \quad \text{2º Orden} \quad (6)$$

Donde S es la entropía, G la energía libre de Gibbs, T la temperatura, p la presión, V el volumen, C_p la capacidad calorífica y α el coeficiente de dilatación.

En la transición vítrea los saltos ocurren precisamente en C_p y en α . Sin embargo, la T_g que medimos no es de tipo termodinámico, sino cinético, ya que depende del tiempo (a tiempo infinito existiría la verdadera transición termodinámica).

Los valores de T_g varían considerablemente de unos polímeros a otros. En general, se supone que T_g refleja la movilidad de los eslabones que componen las cadenas de los polímeros, esto se ve en que las estructuras que dan lugar a la rigidez en las cadenas poliméricas presentan T_g superior a las flexibles. ^{[2],[9]}

ii. Comparación de T_g con T_m :

Como se ha expuesto en párrafos anteriores, los materiales amorfos no presentan una temperatura de fusión, esto es debido a que no existen entidades cristalinas. Lo que

ocurre es una fluidificación en la fase amorfa, originando una disminución notable en la viscosidad de la muestra.

Para ver esto con más perspectiva, es preciso realizar una comparación entre ambos cambios de fase. La temperatura de fusión T_m es un proceso de equilibrio entre el volumen cristalino del polímero y el estado fundido del mismo. Es conveniente describirlo en términos termodinámicos teniendo en cuenta que, en una situación dada, un punto de fusión observado T_m , puede no ser precisamente el valor del equilibrio. Esta fusión tiene lugar cuando la energía libre del proceso es nula,

$$\Delta G = \Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0 \quad (7)$$

Donde G es la energía libre de Gibbs, H la entalpia, T la temperatura y S la entropía.

Tanto T_m como T_g crecen al aumentar la rigidez de la cadena y al aumentar las fuerzas de atracción intermolecular.

En el estado líquido o fundido las moléculas del polímero se encuentra por lo general enmarañadas si no hay una fuerza externa que las obligue a orientarse en una dirección. Si la energía disponible es suficiente, las moléculas podrán moverse y los átomos de las cadenas podrán rotar alrededor de los ángulos de enlace, produciéndose cambios de conformación. En una situación de este tipo el volumen no ocupado (volumen libre) asociado con cada molécula es alto. En las moléculas reales, la capacidad de rotación de los enlaces de cadena está más o menos limitada por impedimentos estéricos (efectos de orientación).

En la Figura 4 se muestran termogramas en los que se ilustra el cambio del volumen específico de dos polímeros contra la temperatura y la localización de la T_g y la T_m .

En esta situación de volumen libre asociado a las moléculas es grande y por lo tanto el volumen específico también lo será. Para que un segmento de una cadena de polímero se mueva con respecto a otro se requiere energía térmica y en las condiciones

descritas hay suficiente energía para que estos movimientos sean posibles. A medida que la temperatura desciende y hay menos energía disponible, el cambio de conformación es más lento, y el volumen específico disminuye gradualmente. De acuerdo con las leyes de la termodinámica, cuando se alcanza una temperatura determinada todos los sistemas tienden a ordenar sus moléculas formando redes cristalinas solidas.

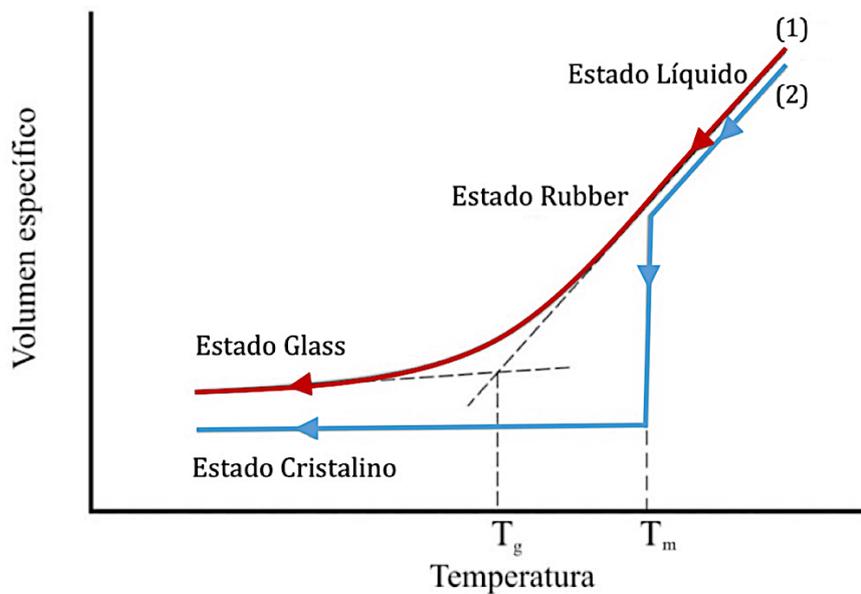


Figura 4. Representación de la relación entre la temperatura y el volumen específico para un polímero cristalino (1) y para un polímero amorfo (2).

El polímero (2) de la Figura 4 es un material cristalino con capacidad de cristalizar y presenta una temperatura de cristalización a la que se produce un cambio de fase desde el estado fundido amorfo al estado sólido cristalino, y una T_m muy próxima a la temperatura de cristalización cuando la transición se realiza desde el estado sólido al fundido.

Las moléculas de polímero que poseen una estructura muy compleja e irregular (ramificaciones, fuertes interacciones entre cadenas, etc.) presentan viscosidades muy elevadas en el estado líquido. Cuando estas moléculas se enfrían, a la temperatura a la que cabría esperar que el estado cristalino fuese más estable que el amorfo, la viscosidad de las moléculas es demasiado elevada, y/o su geometría demasiado compleja para adquirir una conformación cristalina. De modo que, es estos casos en el

estado sólido persiste la conformación desordenada típica de los líquidos. Es el caso del polímero amorfo (1) en el que, como se puede ver en la Figura 4, la disminución del volumen específico se produce de forma gradual con la temperatura.

iii. Influencia del peso molecular:

Al igual que el resto de las propiedades físicas, las propiedades térmicas de los polímeros dependen, en gran medida del peso molecular de la muestra considerada, sobre todo a pesos moleculares bajos. Se han desarrollado expresiones a nivel teórico, a partir del concepto del volumen libre. Este se basa en la hipótesis de que para saltar de una posición a otra, un fragmento de cadena polimérica debe disponer de un cierto volumen libre mínimo. La dependencia de la transición vítrea con el peso molecular se introduce asignando a los extremos de las cadenas un volumen libre mayor que para los fragmentos interiores de las mismas, con lo que pueden comenzar a moverse a temperaturas ligeramente inferiores a las del resto de la macromolécula.

La ecuación de Flory-Fox relaciona el peso molecular con la temperatura de transición vítrea, como se muestra a continuación,

$$T_g = T_g^\infty - \frac{C}{M_w} \quad (8)$$

Donde T_g^∞ es la temperatura de transición vítrea correspondiente a un polímero de peso molecular infinito y C es una constante que depende de cada polímero (función del volumen libre, de la densidad del polímero y de los coeficientes de dilatación térmica) y M_w el peso molecular. ^{[10],[11]}

Apoyándose en la Figura 5, se observa la relación entre ambos parámetros, T_g y M_w , pues al incrementar el peso molecular se aumenta el valor de la temperatura de transición vítrea. ^{[10],[11]}

Además, dicha relación muestra que la T_g es prácticamente constante para M_w del orden de 10^5 (Figura 5).

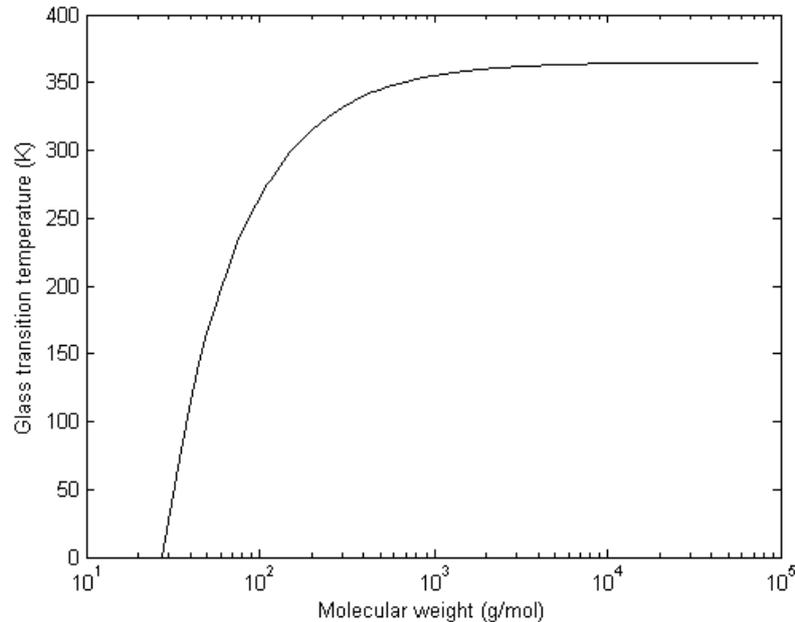


Figura 5. Representación de la relación de Flory-Fox. ^[11]

Haciendo hincapié en el concepto de volumen libre, es posible aumentar dicho volumen durante el proceso de creación de materiales celulares mediante agentes espumantes físicos que se introducen entre las cadenas poliméricas, actuando a su vez como agentes plastificantes. Este agente se trata de una pequeña molécula que penetrará entre las cadenas poliméricas separándolas, es decir, aumentando el volumen libre. Cuando esto ocurre, las cadenas pueden deslizarse entre sí con mayor facilidad. Y al deslizarse con mayor facilidad, podrán moverse a temperaturas más bajas de lo que lo harían sin el agente. De esta forma, la T_g del polímero disminuye. Estos conceptos y otros relacionados serán enfocados con más detenimiento en los siguientes apartados.

III. MATERIALES CELULARES

Los materiales celulares están constituidos por sistemas de dos fases. Una fase continua, que puede ser líquida o sólida, denominada matriz, y una segunda llamada fase gaseosa, dispersa en la matriz. Existen diferentes tipos de materiales celulares según la naturaleza del material que conforma la matriz que puede ser metálica, cerámica, natural, etc.

La investigación de materiales celulares permite ampliar el rango de aplicaciones del sólido que se utiliza como matriz. Esto está reflejado en la modificación de las propiedades que sufren los materiales celulares, los cuales presentan menor densidad, conductividad térmica, valor del módulo de elasticidad y resistencia a la compresión que sus correspondientes sólidos continuos.

Un material celular con fase continua polimérica (aquel que tiene por matriz un polímero) está supeditado al proceso de espumado para su creación, es decir, este proceso implica una expansión macroscópica del polímero, y que por tanto debe realizarse en condiciones de elevada movilidad de las cadenas poliméricas (es decir, cerca o por encima de la T_m y T_g), luego la caracterización y entendimiento de la T_g en las condiciones de espumado es crucial para el uso de esas tecnologías. Sin embargo, este trabajo no tiene como fin el proceso de espumado, dado que la investigación se centra en la caracterización de polímeros en la región de temperatura y presión previa a las condiciones de espumado, es decir, con límite superior en la T_{g0} y a temperaturas en el rango inferior a ésta y como foco de estudio el cambio entre las fases *glass* y *rubber* (anteriormente explicado) que puede ocurrir durante estos procesos de espumado. Por lo tanto, este estudio pretende caracterizar polímeros de gran relevancia en la producción de materiales celulares, de ahí la importancia de mencionarlos.

i. Clasificación de materiales celulares

Los materiales celulares se pueden clasificar de múltiples maneras, teniendo en cuenta los parámetros que son utilizados para caracterizar su estructura molecular.

Por ejemplo, en función de su densidad, los materiales celulares se pueden clasificar en tres tramos. Si su densidad relativa está por encima de 0.6 ($\rho_r > 0.6$) se denomina alta densidad, de media densidad cuando la densidad relativa está entre 0.3 y 0.6 o de baja densidad si $\rho_r < 0.3$.

Otro criterio de clasificación es teniendo en cuenta su estructura celular. Los materiales celulares se pueden diferenciar atendiendo a su tamaño de celda, Φ , y a su densidad celular, N_0 . Se dice que un material es macrocelular cuando tiene un tamaño de celda superior a 50 μm y una densidad celular en torno a 10^6 celdas/ cm^3 . Por otro lado, los materiales microcelulares tienen un tamaño de celda entre 1 - 50 μm y una densidad celular del orden de $10^8 - 10^9$ celdas/ cm^3 . Finalmente, los materiales nanocelulares se caracterizan por tener tamaños de celda inferiores a 1 μm y densidades celulares superiores a $10^{13} - 10^{14}$ celdas/ cm^3 .

ii. Materiales nanocelulares

La creación de polímeros nanocelulares nace a partir de la necesidad de mejorar las propiedades de los materiales microcelulares. Los primeros polímeros microcelulares se desarrollaron en el Instituto de Tecnología de Massachusetts durante los años 80 [12]. Se observó que estos materiales tenían mejores propiedades mecánicas que los materiales celulares convencionales, lo cual ha sido demostrado para múltiples sistemas [13].

El proceso a seguir para mejorar estos materiales es la reducción del tamaño de celda por debajo de la micra, dando lugar a los materiales nanocelulares. Actualmente se ha probado que dichos cambios en la estructura celular inducen una mejora en las propiedades de estos materiales con respecto a sus predecesores [6],[14]. Poseen unas

mejores propiedades mecánicas, y una menor conductividad térmica gracias al efecto Knudsen ^[15]. La mejora de las propiedades en materiales nanocelulares se ha demostrado con polímeros como el PMMA que presenta mayor rigidez, mejor resistencia al impacto y mayor dureza cuando se conforma con una estructura nanocelular que cuando se fabrica con una estructura microcelular ^[16].

iii. Proceso de fabricación de PMMA nanocelular

La producción de polímeros nanocelulares requiere de técnicas específicas que consigan crear poros en la nano-escala. Existen diversas técnicas como la separación de fases, impresión por plantilla, etc ^{[17],[18]}. Pero estas técnicas están limitadas a la producción de films y además suelen utilizar disolventes orgánicos que deben ser eliminados después del proceso. Con el fin de evitar todos estos inconvenientes, el método de espumado por disolución de gas ha sido identificada como la técnica más prometedora para generar materiales nanocelulares de grosores significativos.

El método principal utilizado para producir materiales nanocelulares es la utilización directa de agentes espumantes físicos (APFs). En particular, el dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) como agente de expansión ha atraído una gran atención debido a sus marcadas ventajas: presenta bajo coste, es inocuo y posee condiciones supercríticas fácilmente alcanzables ($T_c = 31 \text{ °C}$, $p_c = 7.38 \text{ MPa}$), así como la versatilidad de las propiedades fisicoquímicas (como la densidad y la movilidad) al variar la presión y la temperatura. Además, el dióxido de carbono es un solvente limpio que se retira del material celular sin generar ningún residuo o producto contaminante.

El proceso de espumado por disolución de gas consta de 3 etapas: saturación, desorción y espumado (Figura 6). ^[19]

- **Etapas de saturación:** Una muestra sólida del polímero bajo estudio se introduce en un recipiente de alta presión en unas determinadas condiciones

de presión y temperatura. El gas, CO₂, difunde dentro de la muestra ocupando el volumen libre presente en la matriz polimérica. Cuando ha pasado un cierto tiempo la muestra satura, es decir, se alcanza el límite de solubilidad del gas en la fase polimérica.

- **Etapa de desorción:** Esta etapa comienza en el momento que se despresuriza el autoclave, lo cual induce a la muestra un desequilibrio termodinámico, ya que al encontrarse a presión atmosférica el material tiene una solubilidad mucho menor que la que tenía a alta presión y por tanto se encuentra sobresaturado. Esta sobresaturación promueve una separación entre la fase polimérica y la gaseosa que da lugar a lo que se conoce como puntos de nucleación, pequeñas zonas independientes y de tamaño nanométrico donde se acumula el gas. El número de puntos de nucleación creados en esta etapa es determinante en el número de celdas que se forma posteriormente. Como se ha visto, para crear una estructura nanocelular se necesita una gran cantidad de estos núcleos (10^{13} - 10^{14} celdas/cm³). Al mismo tiempo, desde el momento en el que el gas es liberado del autoclave la muestra está sufriendo un proceso de desorción, el tiempo que existe entre la despresurización y el comienzo de la etapa de espumado se denomina tiempo de desorción, este tiempo ha de ser minimizado para que la cantidad de gas perdida sea mínima.
- **Etapa de espumado:** Cuando la muestra esta sobresaturada, la presencia del gas dentro del polímero provoca una reducción de la temperatura de transición vítrea. Esto se debe a que el gas disuelto otorga mayor movilidad a las cadenas poliméricas, es lo que se conoce como plastificación. La nueva temperatura se conoce como temperatura de transición vítrea efectiva ($T_{g,ef}$). La etapa de espumado consiste en introducir la muestra en un baño térmico que esté a una temperatura superior a $T_{g,ef}$ para que los puntos de nucleación puedan crecer y formar celdas debido al reblandecimiento de la matriz polimérica. Este crecimiento repercute en una expansión macroscópica de la muestra y por tanto en una reducción de su densidad. Durante esta etapa hay que controlar la temperatura y el tiempo de espumado y optimizarlo para cada material, de

lo contrario pueden aparecer efectos que degeneran la estructura celular, como la coalescencia o el engrosamiento.

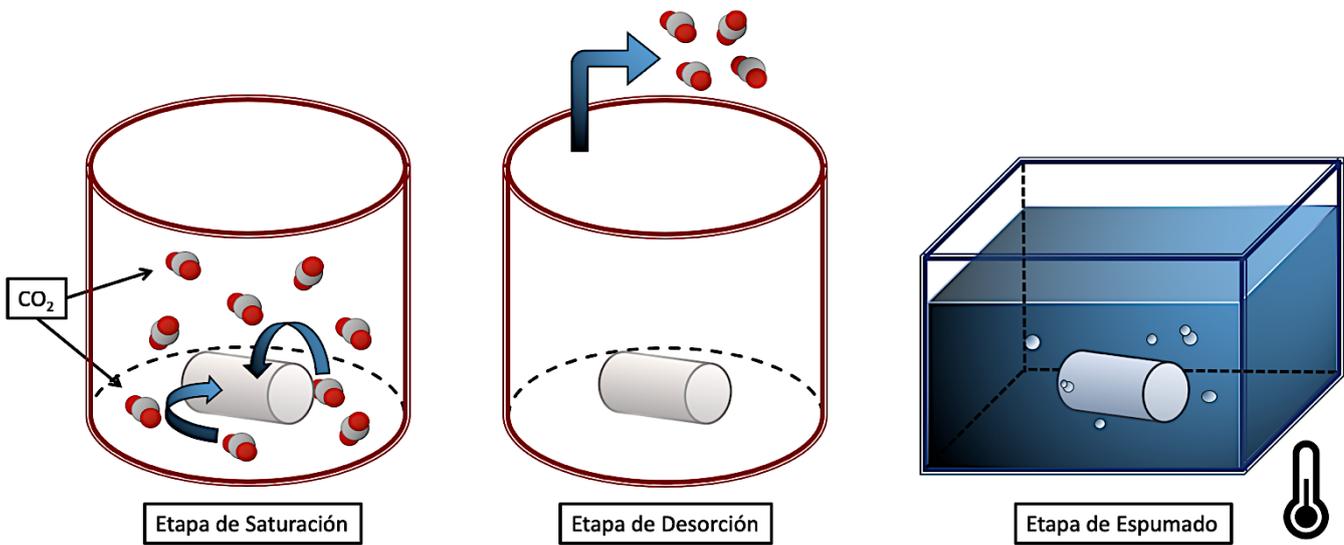


Figura 6. Esquema de las tres etapas del proceso de espumado por disolución de gas.

Además, es sabido que el CO_2 al difundirse en los polímeros puede tener un efecto plastificante en las etapas previas al espumado, que será lo que se estudie en ese trabajo.

Debido a que gases como el CO_2 con temperaturas críticas elevadas son altamente solubles, particularmente en polímeros vítreos ^{[20],[21],[22]}, este fenómeno induce una disminución de la temperatura de transición vítrea ^{[23],[24]} y del punto de fusión del polímero y, por lo tanto, produce una reducción de su viscosidad ^[25]. Dos mecanismos diferentes están involucrados en este ablandamiento del material. El primero, la presencia de un componente de bajo peso molecular (CO_2) que se introduce entre los diferentes segmentos de las cadenas poliméricas, lo que desenreda la maraña de moléculas del polímero. El segundo mecanismo es la creación de un volumen libre adicional, al introducirse las moléculas de gas también entre diferentes cadenas poliméricas, que mejora la movilidad de las cadenas (de una forma parecida a la provocada por un aumento de la temperatura). Este último parámetro es la fuerza impulsora para la reducción de la viscosidad.

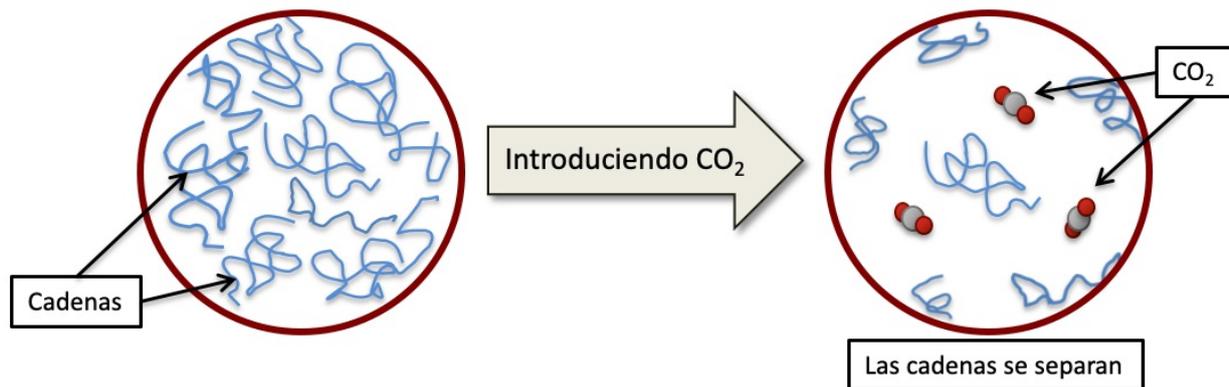


Figura 7. Proceso de plastificación de un polímero amorfo.

En la Figura 7 se muestra la acción del gas al introducirse en un polímero amorfo. En la imagen izquierda se presenta esquemáticamente las cadenas poliméricas del sólido amorfo y en la derecha tras la introducción del agente de expansión, donde se ve el efecto de los mecanismos descritos en el párrafo anterior. Como resultado de dicho fenómeno esto produce un aumento de volumen del polímero a nivel macroscópico y un aumento del volumen libre en su interior, que, como se ha explicado antes, desemboca en la reducción de la T_g del sistema.

Como se indicó previamente en el proceso de plastificación, el sistema PMMA- CO_2 presenta transiciones vítreas, inducidas por la absorción del agente plastificante, a temperaturas muy por debajo de las temperaturas de transición vítrea de los polímeros puros ^[24]. Este fenómeno es conocido por el nombre de depleción de la temperatura de transición vítrea a consecuencia del agente plastificante, CO_2 , y será estudiado en profundidad en el próximo apartado.

iv. Depleción de la T_g a consecuencia del agente plastificante

▪ Comportamiento general

Un polímero vítreo se plastifica fácilmente debido a la sencilla capacidad de disolución que tienen los agentes plastificantes con bajo peso molecular y, como resultado, su temperatura de transición vítrea, T_g , disminuye. La depleción de la T_g depende de la presión, p , del gas o de su concentración, w , en la matriz del polímero [26]. Conocer el comportamiento de la T_g en función de la presión de un sistema dado de polímero-gas es importante para el desarrollo de procesos de fabricación de espumas poliméricas [27]; proporciona información sobre las condiciones bajo las cuales la nucleación celular y el crecimiento tendrán lugar.

Para la mayoría de los sistemas de polímero-gas, la magnitud de la depleción en T_g muestra una correlación casi lineal con w o p . Es decir, estos sistemas de polímero-gas tienen una temperatura de transición vítrea única, a una presión o concentración de gas dada (Figura 8), que disminuye linealmente con la presión del gas o la concentración de gas en polímeros en el rango de temperaturas y presiones del proceso de plastificación. [28]

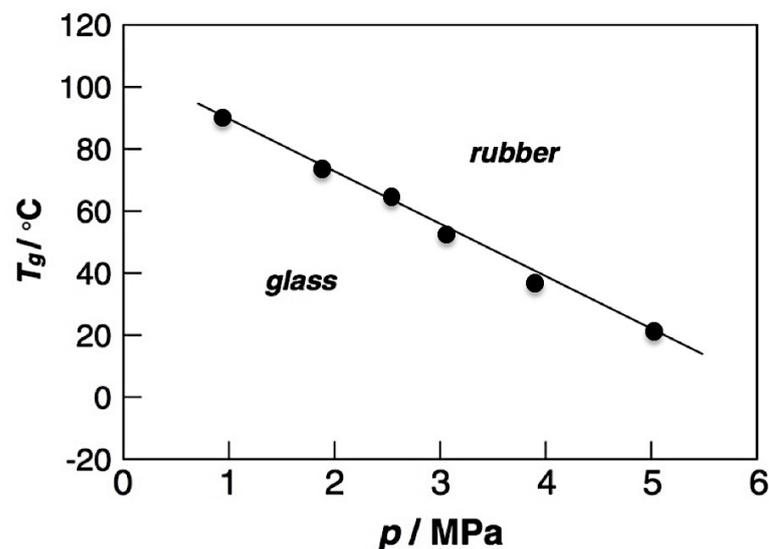


Figura 8. Relación entre la presión y temperatura – Comportamiento general.

A continuación, en la Figura 9 se muestran tres materiales caracterizados por dicho comportamiento: Poliestireno (PS), Policarbonato (PC) y Policloruro de vinilo (PVC) [29]. En el eje de ordenadas se ha representado la variación de la temperatura de transición vítrea del material puro, T_{g0} , con la temperatura de transición efectiva, $T_{g,ef}$, mientras que en el eje de abscisas se tiene la presión del gas introducido en cada caso.

$$\Delta T_g = T_{g,ef} - T_{g0} \quad (9)$$

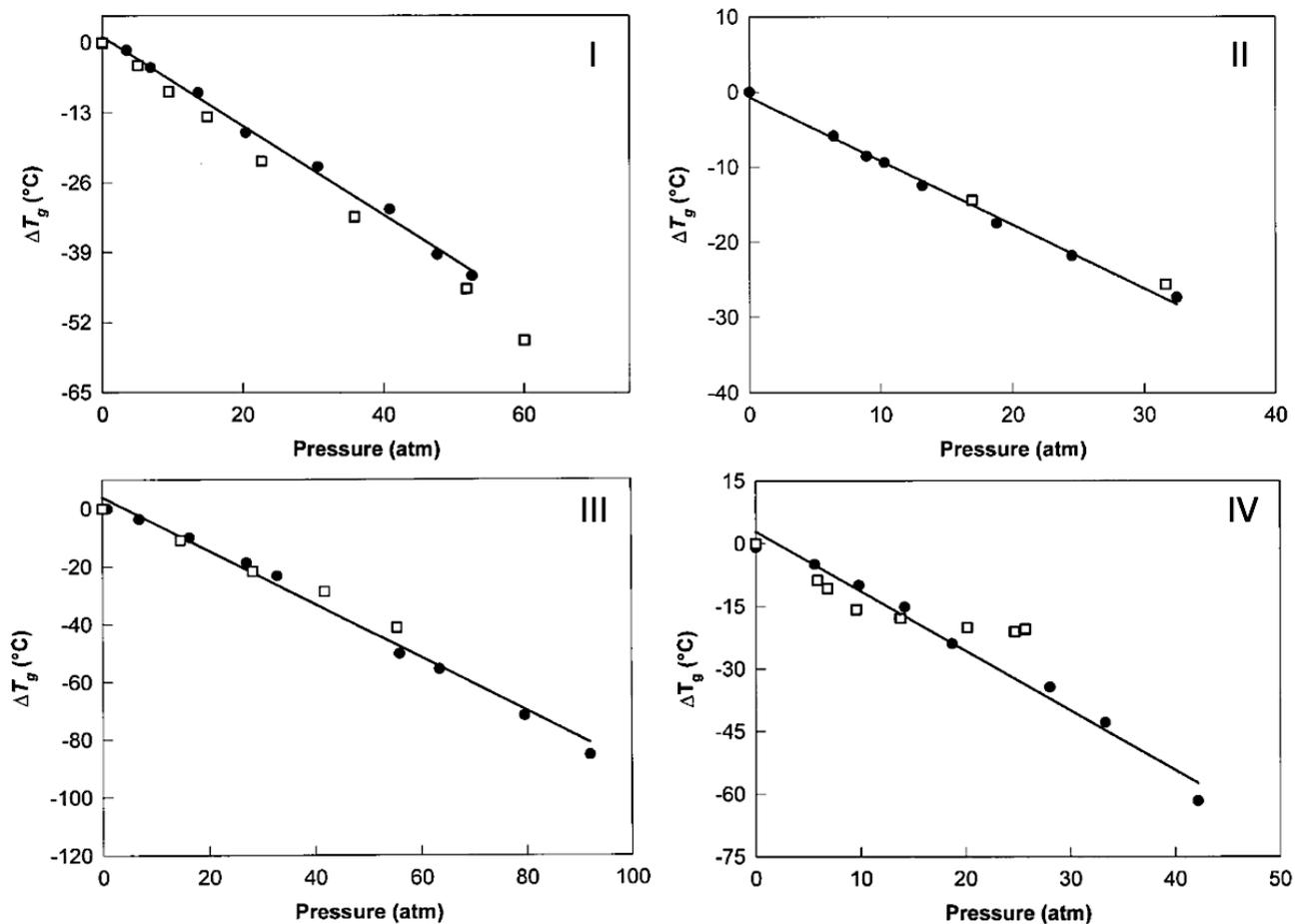


Figura 9. Depresión en la temperatura de transición vítrea, T_g , de tres polímeros representada frente a la presión del gas. Los parámetros característicos de cada una de ellas están en la Tabla 1 adjunta. [29]

FIGURA	Material	Agente Plastificante	T_{g0}	Estudios Experimentales
I	PS	CO ₂	104 °C	(●) [29], (□) [30]
II		HFC134a		(●) [29], (□) [29]
III	PC	CO ₂	145 °C	(●) [29], (□) [31]
IV	PVC	CO ₂	77 °C	PVC Puro (●) [29], PVC + Aditivos (□) [29]

Tabla 1. Parámetros característicos ΔT_{g-p} de tres sistemas polímero-gas.

▪ Comportamiento retrogrado

Para producir polímeros nanocelulares, es deseable tener una alta solubilidad y difusividad² de los gases; esto último, no tanto en la etapa de desorción pero si a la hora de introducir el gas en el polímero. Sin embargo, es bien sabido que la solubilidad de los gases en los polímeros disminuye con la temperatura y aumenta con la presión. También se sabe que la difusividad aumenta con la temperatura. En algunos sistemas de polímeros y gas, la difusividad puede ser una función importante de la presión del gas. La Figura 10, muestra los coeficientes de difusión de CO₂ en PMMA a temperaturas por debajo de la T_g del PMMA. A presiones bajas (por debajo de aproximadamente 2,7 MPa), el coeficiente de difusión tiene valores bajos, incluso dota una cierta linealidad a esta región. Sin embargo, a presiones más altas, es interesante ver que la difusividad del gas crece exponencialmente [28].

El fenómeno observado en la Figura 10 es bastante inusual. En la Figura 10, la presión a la que se produce el cambio brusco en el coeficiente de difusión se puede definir como la presión de transición vítrea (en el estado *rubber*, debido

² La difusividad, o coeficiente de difusión, es la magnitud que mide la rapidez del gas para entrar o salir del polímero; depende tanto del polímero como del gas utilizado y por supuesto de las condiciones de saturación.

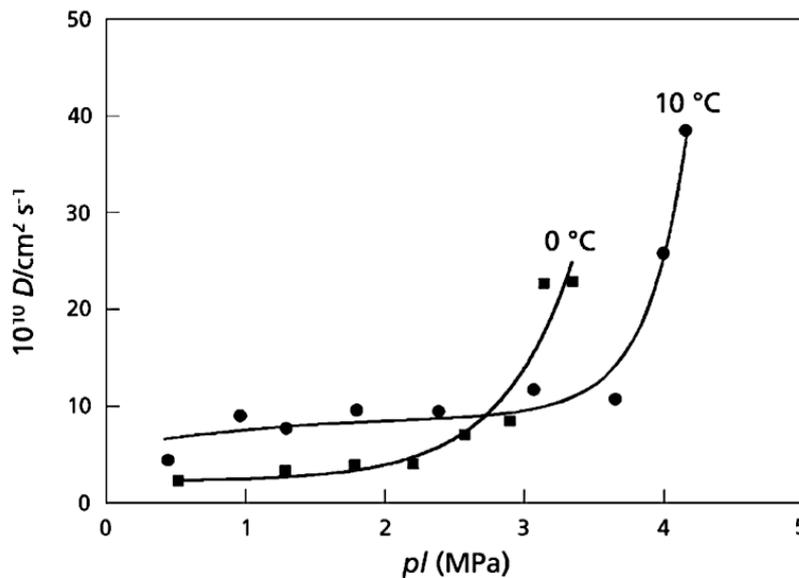


Figura 10. Coeficiente de difusión de CO₂ en PMMA en función de la presión de saturación del gas a temperaturas por debajo de la T_g de PMMA puro. [28]

a la movilidad de las cadenas poliméricas y al volumen libre, producto de la introducción del gas, la rapidez con que avanza el gas es elevada, mientras que, para el estado *glass*, al no sufrir estas condiciones, es mucho más reducida permitiendo observar una transición entre ambos), por encima de la cual el polímero pasará del estado *glass* al estado *rubber*. Cuando las presiones de transición vítrea se representan frente a las temperaturas correspondientes, como se muestra en la Figura 11, se puede observar que para una presión dada, hay dos transiciones vítreas, lo que es contrario al conocimiento convencional de los polímeros. La T_g alta, $T_{(g,h)}$, es lo que se ha observado habitualmente. La T_g baja, $T_{(g,l)}$, es donde el polímero pasa del estado *rubber* al estado *glass* con calentamiento. La aparición de $T_{(g,l)}$ se debe a la mayor solubilidad del gas en el polímero a una temperatura más baja, y el calentamiento de la solución de polímero-gas a una presión constante dará como resultado una cierta pérdida de gas y el paso a un estado *glass* ($T_{(g,l)}$). Al calentarse más a la misma presión constante, se produce una mayor pérdida de gas, pero llegado a cierto punto el incremento de temperatura será suficiente para inducir suficiente movilidad en las cadenas poliméricas y pasar a estado *rubber* ($T_{(g,h)}$) [32]. Donde la relación entre T_g y la presión del gas, p , con la que el polímero está en equilibrio proporciona información sobre el grado de plastificación y los cambios en las

transiciones térmicas ^[19]. Este fenómeno fue encontrado por primera vez por Condo y Johnson, en 1992 en un estudio teórico sobre el comportamiento de transición vítrea de polímeros con diluyentes de fluidos comprimidos ^[33]. Más tarde se verificó experimentalmente ^{[28],[34]}. Debido al hecho de que la transición vítrea puede deberse al aumento de la temperatura, en lugar de disminuirla, este fenómeno se denomina: vitrificación retrógrada o comportamiento retrógrado.

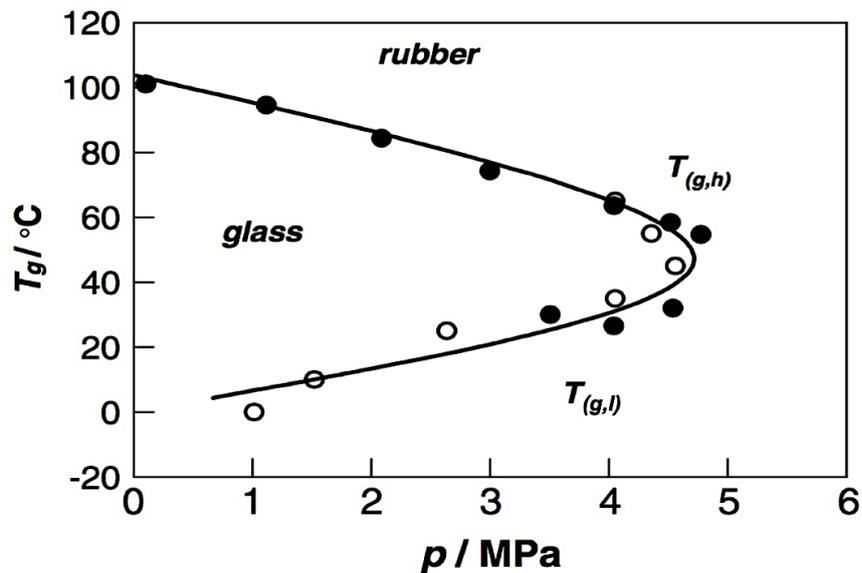


Figura 11. Temperatura de transición vítrea del sistema de PMMA-CO₂ en función de la presión de saturación de gas – Comportamiento Retrógrado. ^[28]

El sistema PMMA-CO₂ es uno de los pocos sistemas de polímeros que muestran este fenómeno único. Otro sistema que también se caracteriza por dicho comportamiento es el conjunto acrilonitrilo-butadieno-estireno con el agente de expansión CO₂, ABS-CO₂ ^[32]. El comportamiento retrógrado es una consecuencia de los efectos complejos de la temperatura y la presión en el proceso de absorción de gases, dándose en polímeros que presentan una muy elevada afinidad/capacidad de absorción de gas. A una presión constante en esta región retrógrada, la absorción aumenta con una reducción de la temperatura, lo que provoca una transición de *glass* a *rubber*. Este fenómeno ha abierto una nueva vía para el procesamiento de polímeros en condiciones

óptimas, ya que permite que los polímeros se plastifiquen con gas comprimido a presiones y temperaturas mucho más bajas.

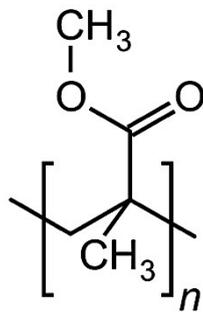
El PMMA presenta una solubilidad de CO₂ muy elevada (esta es mayor en el estado *rubber* pero muy alta en todo caso), y eso genera un incremento muy grande del espacio libre, de ahí este comportamiento. En el estado *rubber* se asegura una posible espumabilidad. Ambas premisas serán beneficiosas para la producción espumas con una densidad celular excepcionalmente alta y un tamaño de celda pequeño.

Aprovechando esta peculiaridad del PMMA, Handa y Zhang ^[35] desarrollaron un proceso de formación de espuma a baja temperatura para el sistema de polímero de gas PMMA-CO₂. El polímero PMMA se satura primero en CO₂ a 0 °C y 3.4 MPa. Una vez que el PMMA está completamente saturado, la presión se libera lentamente. Luego, la solución de polímero de gas se calienta rápidamente a 80 °C. La importancia del proceso de baja temperatura es que se puede lograr una alta solubilidad en gas a bajas temperaturas y bajas presiones, lo cual es esencial para generar celdas muy pequeñas y altas densidades de celdas. Además, el coeficiente de difusión a baja temperatura puede ser el mismo que a temperaturas más altas, de modo que el proceso de saturación de gas a temperaturas por debajo de la temperatura de vitrificación retrógrada es tan rápido como a temperaturas más altas. Utilizando este proceso, se han producido espumas nanocelulares con celdas cerradas tan pequeñas como 0.35 μm y una densidad de celdas tan alta como 4.4×10^{13} celdas/cm³ ^[28].

6. FABRICACIÓN, INSTRUMENTACIÓN Y SOFTWARE

I. MATERIALES:

El material que se va a utilizar para la fabricación de las muestras de trabajo es el polimetilmetacrilato, conocido por sus siglas PMMA. Se trata de un material termoplástico amorfo obtenido a través de la polimerización del metacrilato de metilo.



Y su fórmula molecular es,



Figura 12. Fórmula estructural PMMA

Realizando una comparativa en términos de la aplicabilidad con otros polímeros, como por ejemplo el poliestireno (PS) o el policarbonato (PC), el polimetilmetacrilato gracias a sus excepcionales características sobresale frente a estos polímeros en cuanto a su elevada transparencia, resistencia a la radiación ultravioleta y al envejecimiento por condiciones meteorológicas; además de por su dureza y resistencia al rayado. Otras características a tener en cuenta son sus propiedades ópticas excepcionales y su rigidez y estabilidad dimensional.

Por estas cualidades es usado en la industria de la automoción y el transporte, ya sea desde faros de coche, cabina y ventanillas de aviones hasta aplicaciones marinas debido a las elevadas presiones en ambos casos. También se puede encontrar en construcción: desde encimeras y superficies a invernaderos; en electrónica: tanto en pantallas de dispositivos como en módulos fotovoltaicos; para uso médico: incubadoras o prótesis dentales; además de cosmética, iluminación y espectáculos.

Además este polímero ha sido el principal protagonista del desarrollo de materiales nanocelulares en los últimos 10 años permitiendo demostrar que esos materiales poseen propiedades mejoradas.

Para este trabajo se han seleccionado tres polimetilmetacrilatos con diferente peso molecular. En primer lugar, el Polimetilmetacrilato V825T, en segundo lugar, el Polimetilmetacrilato 6N y por último el Polimetilmetacrilato 8N. El primero fabricado por Altuglas y los otros dos por Evonik.



Figura 13. Muestras de pellets de los sólidos.

Todos ellos vienen distribuidos en forma de pellets (Figura 13); los cuales serán usados para la fabricación de las planchas de cada polímero.

Hay que tener en cuenta que el metacrilato es un material higroscópico, razón por la cual es necesario secarlo antes de procesarlo.

A continuación, se muestran algunas de las características principales de los materiales:

- **Temperatura de transición vítrea, T_{g0} :**

Así definida está caracterizada por ser la temperatura de transición vítrea, fija para cada material, en condiciones de presión atmosférica. Esta propiedad ha sido previamente explicada en detalle en el apartado 5. *Estado del Arte* sección II. *Polímeros Amorfos*.

- **Índice de fluidez, *MFI*:**

Es una medida de la facilidad de flujo de un polímero termoplástico fundido. Se define como la masa de polímero, en gramos, que fluye en diez minutos a través de un capilar de un diámetro y longitud específicos al aplicar una presión determinada a través de pesos gravimétricos y temperaturas estándares.

- **Viscosidad de cizallamiento:**

Relaciona las componentes de esfuerzo cortante del esfuerzo y las de la tasa de tensión en un punto en el fluido mediante:

$$\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) = 2 \eta \dot{\gamma}_{xy} \quad (10)$$

donde $\dot{\gamma}_{xy}$ el componente de corte de la tasa de deformación se define de la siguiente manera:

$$\dot{\gamma}_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) \quad (11)$$

Las relaciones correspondientes se mantienen para σ_{xz} y σ_{yz} ; σ_{xy} es la componente de la tensión que actúa en la dirección del eje y en el plano normal al eje x ; v_x, v_y, v_z son las componentes de la velocidad.

- **Peso molecular promedio en número, *M_n*:**

Es una forma de determinar el peso molecular de un polímero. Las moléculas de polímero, incluso las del mismo tipo, vienen en diferentes tamaños (longitudes de cadena, para polímeros lineales), por lo que el peso molecular en número dependerá del método de promediado. M_n es la media aritmética ordinaria o el promedio de los pesos moleculares de las macromoléculas

individuales. Se determina midiendo el peso molecular de n moléculas de polímero, sumando los pesos y dividiendo por n .

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i} \quad (12)$$

- **Peso molecular, M_w :**

Se define como la masa de una muestra de ese compuesto dividida por la cantidad de sustancia en esa muestra, medida en moles. La masa molar es una propiedad intensiva, es decir, no depende del tamaño de la muestra.

Para cada material en particular se tiene:

MUESTRA	T_{go} (°C)	MFI (g/10min)	Viscosidad de cizallamiento (Pa·s)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)
6N	98.6	8.19	1587.3	34149	77255
8N	112.0	1.65	7650.0	49204	89079
V825T	114.5	1.91	7095.2	43157	83221

Tabla 2. Datos de los tres PMMA a estudio.

Además, densidad de los polímeros 6N, 8N y V825T utilizados en este estudio es la misma, con un valor 1.19 g/cm³.

Como se indica en el desarrollo teórico, el agente plastificante que se utilizado es el CO₂ (grado médico, al 99.9 % de pureza) dado que presenta una buena solubilidad y difusividad en la matriz polimérica, es estable, barato e inocuo.

II. FABRICACIÓN DE MUESTRAS SÓLIDAS

Como se estipuló anteriormente, los materiales de partida han sido secados en una estufa de vacío a 50 °C durante al menos 12 h.

Para la producción de las planchas del metacrilato se recurre a la técnica de moldeo por termocompresión en unas prensas de platos fríos y calientes (Figura 14), la cual consiste en introducir una cantidad de pellets previamente calculada (dependiendo de las dimensiones del molde elegido y de la densidad) en un molde abierto al que luego se le aplica presión para que el material adopte la forma del molde y calor (a 250 °C) para que adopte definitivamente la forma deseada.



Figura 14. Prensa de platos fríos y calientes, Laboratorio CellMat.

El proceso en la prensa se realiza en las cuatro etapas enumeradas a continuación:

- 1) Precalentamiento del molde.
- 2) Calentamiento sin presión (en esta etapa se introducen los pellets).
- 3) Calentamiento con presión.
- 4) Enfriamiento y presión.

Toda esta sucesión de etapas permite obtener muestras que no presentan ningún tipo de defecto superficial ni burbujas en su interior.

Debido al tiempo de trabajo para realizar el estudio, a las dimensiones del autoclave y la economización en términos del material, se opta por producir planchas de 1 mm de espesor, con un diámetro de 15 cm. Esto último permite producir suficiente cantidad de muestras para los ensayos. En la Figura 15 se muestran las dimensiones de corte de las muestras de trabajo.

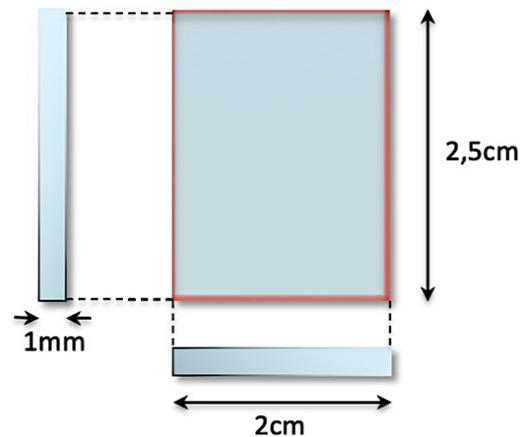


Figura 15. Dimensiones de la muestra

III. INSTRUMENTACIÓN EXPERIMENTAL

De cara a la parte de investigación experimental se empleó un sistema de autoclave fabricado exclusivamente con el propósito de la caracterización de manera óptica de materiales. En la Figura 16 se puede apreciar el sistema en conjunto.

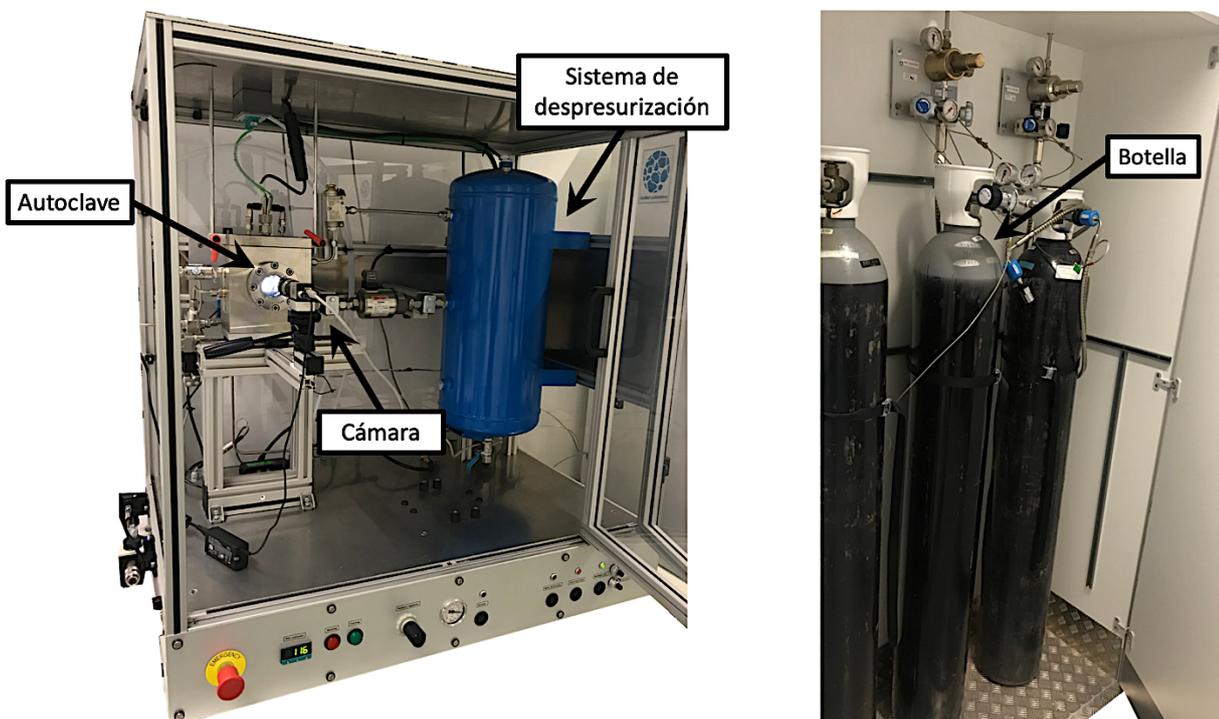


Figura 16. Instrumentación experimental, Laboratorio CellMat.

- **Botella:**

Dispositivo donde está contenido el agente plastificante, CO₂. Cuya conexión al autoclave permite la transferencia de CO₂ a este. Consta de un manorreductor de dos etapas, una para controlar la abertura de dicha botella y una segunda, un manorreductor, que permite fijar la presión de trabajo (dentro de un rango de presiones que alcanza su máximo en 5.5 MPa). Además, ambas llaves presentan un manómetro de aguja para monitorear de manera más sencilla las condiciones de presión a tiempo real.

- **Autoclave:**

El gas se desplaza a través de una serie de conductos y válvulas para terminar aquí, en el autoclave. Este instrumento está formado por una cavidad con un mecanismo de cerrado manual que permite una hermeticidad completa del sistema autoclave. Además, dicha zona interior del autoclave dispone de una resistencia que permite calentar y mantener la temperatura necesaria a la hora de trabajar con él; dicho rango comprende entre los 25 y 110 °C (ver apartado *10. Conclusiones y Plan a Futuro*). Mediante termopares se conoce el valor de dichas temperaturas; en concreto en el interior de la cavidad hay cuatro conexiones: dos que dan la temperatura de calentamiento del autoclave, por lo tanto están en contacto con la resistencia (uno de ellos registra el valor en una pantalla del dispositivo), un tercero está a una distancia intermedia entre la muestra y la resistencia, el cual da información de la temperatura a la que se encuentra el gas en el interior de la cavidad y finalmente el cuarto se encuentra en contacto con la muestra indicando la temperatura de la misma. Los datos de temperatura obtenidos por los termopares quedan registrados en el ordenador.

En cuanto a las muestras de trabajo, estas se fijan en el interior del autoclave a través de un portamuestras específico.

Sin embargo, lo que hace característico a este autoclave es la ventana frontal retroiluminada. Dicha ventana ofrece la posibilidad de visualizar a tiempo real todo lo que sucede en el interior del autoclave. Desde el punto de vista de la investigación esto permite llevar a cabo técnicas de caracterización innovadoras.

- **Sistema de despresurización:**

Cuando el proceso del ensayo llega a su fin, es decir, a la hora de despresurizar, el autoclave está dotado de un sistema de dos etapas para evitar dañar al conjunto con la expulsión el gas al exterior.

- **Cámara:**

Mediante captura fotográfica se obtienen las imágenes del proceso que se lleva a cabo en la cavidad del autoclave. Esta cámara digital se configura a gusto a través del software del ordenador permitiendo seleccionar desde el número de imágenes por minuto hasta el calibrado de la misma.

- **Ordenador:**

Los datos obtenidos o fijados en la botella, cámara y autoclave quedan registrados de manera digital en el ordenador a través de software específico. Esto permite a posteriori un tratamiento y procesado de la información óptimos.

IV. SOFTWARE

El software elegido fue ImageJ/FIJI ^{[36],[37]}, un programa de procesamiento de imagen digital de dominio público programado en Java desarrollado en el National Institutes of Health. ImageJ fue diseñado con una arquitectura abierta que proporciona extensibilidad vía plugins Java y macros grabables. Se pueden desarrollar plugins de escaneo personalizado, análisis y procesamiento usando el editor incluido en ImageJ y un compilador Java. Además de poder trabajar con plugins y macros, este programa permite hacer tareas de manera manual, es decir, tratamiento de imagen o conjunto de imágenes a través del interfaz del software.

7. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Con una gran base de datos sobre sistemas de polímeros y gases, la predicción del comportamiento retrógrado sigue siendo una tarea difícil y es útil establecer un método para identificar los sistemas. Las técnicas establecidas hasta la fecha para medir valores de T_g a una presión dada incluyen mediciones sistemáticas de datos de solubilidad y mediciones DSC por pasos. A continuación, se mencionarán de estas técnicas, así como la base de las mismas para introducir finalmente la técnica de estudio de este trabajo, el método óptico de visualización directa.

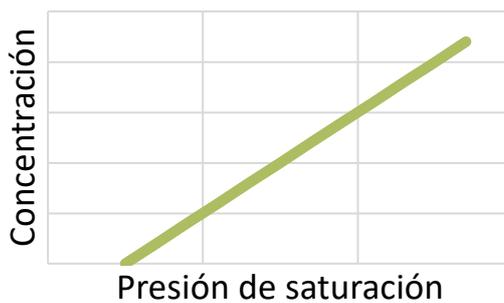
Asimismo, como último subapartado de este, se expondrán los modelos teóricos que abalan dicho comportamiento.

I. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC, es una técnica de análisis térmico que analiza cómo la temperatura del material cambia la capacidad calorífica del material, C_p . Una muestra de masa conocida se calienta o se enfría y los cambios en su capacidad calorífica se rastrean como cambios en el flujo de calor. El principio básico que subyace a esta técnica es la experimentación por parte de la muestra de una transformación física tales como el cambio de fase o la transición vítrea; en particular, para medir el comportamiento de la T_g bajo presión, existen equipos específicos de DSC bajo presión. Debido a esta flexibilidad, dado que la mayoría de los materiales exhiben algún tipo de transiciones, el DSC se usa en muchas industrias, incluyendo productos farmacéuticos, polímeros, alimentos, papel, impresión, fabricación, agricultura, semiconductores y electrónica. La mayor ventaja de DSC es la facilidad y rapidez con que se puede utilizar para ver las transiciones en los materiales ^[38].

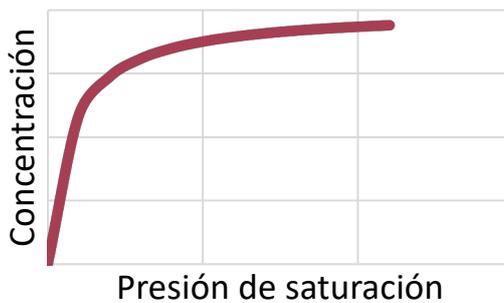
II. MEDICIÓN SISTEMÁTICA DE LA SOLUBILIDAD

Dicha técnica está caracterizada por una propiedad crítica para este método, llamada solubilidad o concentración de gas en la muestra. Esta propiedad depende de los parámetros de saturación, es decir, de la presión y temperatura de saturación, además de depender del material y del agente de expansión usado. Por un lado, la dependencia de la concentración de moléculas de gas por unidad de volumen con la presión de saturación viene descrita por distintos modelos. A continuación (Figura 17), se incluyen tanto las relaciones como las representaciones de tres modelos en función de la concentración y de la presión de saturación. Dichos modelos son: modelo de Henry, modelo de Langmuir y el modelo dual, el cual es una combinación de los dos anteriormente mencionados.



MODELO DE HENRY

$$C = kp \quad (13)$$



MODELO DE LANGMUIR

$$C = \frac{C'bp}{1 + bp} \quad (14)$$



MODELO DUAL

$$C = \frac{C'bp}{1 + bp} + kp \quad (15)$$

Figura 17. Modelos de predicción en función de la concentración y la presión de saturación.

Estos modelos muestran el comportamiento general de la concentración de gas de la muestra con la presión y dependerán del sistema polímero-gas utilizado. Aun así, independientemente del modelo, la tendencia general es que cuanto mayor sea la presión de saturación mayor será la concentración de gas absorbido por la muestra.

Otro parámetro que afecta a la cantidad de gas que absorbe el polímero es la temperatura de saturación. Esta dependencia viene descrita por la siguiente ecuación, que sigue el comportamiento de la ley de Arrhenius ^[39].

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right) \quad (16)$$

Donde ΔH_S es la variación de entalpía de absorción y depende del gas y el material empleados. Por ejemplo, el polimetilmetacrilato es un polímero con elevada afinidad al CO_2 , esto se refleja en que ΔH tiene un valor negativo. Por tanto, el exponente completo es positivo y la solubilidad aumentará cuando haya un descenso de la temperatura. Por ello para incrementar la cantidad de gas habrá que minimizar la temperatura de saturación.

La obtención de datos cinéticos de absorción del sistema polímero-gas pueden servir como guía y herramienta importante para pronosticar el comportamiento retrogrado. Una solubilidad del gas más alta de lo normal en los polímeros da como resultado un mayor grado de plastificación y un cambio del estado *glass a rubber* observado por cambios bruscos en el coeficiente de difusión. Por lo tanto, la medición sistemática de los datos de solubilidad no solo sirve como método de selección para la aparición de este fenómeno en los polímeros, también ayuda a desarrollar mejores modelos teóricos para calcular los parámetros de interacción ^[32].

III. MÉTODO ÓPTICO DE VISUALIZACIÓN DIRECTA

Este nuevo método experimental consiste en la obtención de la curva de transición vítrea entre los comportamientos *glass* y *rubber* (comportamiento retrogrado) a partir

de la evolución del agente plastificante, CO₂, en muestras de PMMA por captura de imagen a través de un sistema óptico. Fijadas unas condiciones de temperatura y presión previamente.

A continuación, se expondrán conceptos esenciales para comprender la técnica en cuestión:

i. Relación de Lorentz-Lorenz

El fenómeno de la refracción nace de la polarización de las moléculas del medio por la luz, las cuales generan al moverse un nuevo campo que interfiere con el original creando un desplazamiento de fase que equivale a un cambio en la velocidad de fase que puede interpretarse clásicamente como una disminución en la velocidad de la luz en el medio dado. Cuando un campo eléctrico sinusoidal incide sobre un material en este se induce un momento dipolar por unidad de volumen proporcional a este mediante una constante de proporcionalidad llamada polarizabilidad atómica (ó molecular) que depende fuertemente de la frecuencia de la radiación incidente ^[40]. Por supuesto para materiales densos el campo eléctrico debe incluirse el efecto de los átomos (o moléculas) contiguos, que provocan un incremento, E' , del campo resultante; se define el campo eléctrico local, E_{loc} , tal que,

$$E_{loc} = E + E' = E + \frac{P}{3 \epsilon_0} \quad (17)$$

$$P = N \alpha \epsilon_0 \left(E + \frac{P}{3 \epsilon_0} \right) \quad (18)$$

Donde N es el número de moléculas por unidad de volumen, E es el campo eléctrico dependiente del tiempo, P la polarización, α la polarizabilidad y ϵ_0 la permeabilidad.

Para un dieléctrico isotrópico el vector de momento dipolar inducido P tiene siempre la misma dirección que el vector del campo electromagnético incidente, E . Una onda que se desplaza a lo largo del eje z y se encuentra polarizada en el eje x está dada por,

$$E_x = E_0 e^{i(\omega t - kz)} \quad (19)$$

El término E_0 hace referencia a la amplitud del campo eléctrico dependiente del tiempo.

Donde la velocidad de fase, v , viene dada por la relación,

$$v = \omega/k \quad (20)$$

El índice de refracción absoluto (el de un medio dado respecto al vacío), n , se define como la relación entre la velocidad de fase de una onda electromagnética en el medio dado y la velocidad de la luz en el vacío c .

$$v = c/n \quad (21)$$

Entonces,

$$n = \frac{kc}{\omega} \quad (22)$$

Y aplicando las ecuaciones de Maxwell para un dieléctrico isotrópico se deduce la siguiente relación,

$$-k^2 E_x + \frac{\omega^2}{c^2} E_x = -\frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} P_x \quad (22)$$

$$3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = N \alpha \quad (23)$$

Esta última es conocida como la relación de Lorentz-Lorenz, la cual es válida para medios dieléctricos que no posean otras cargas que no sean las confinadas en átomos y moléculas.

Es posible expresar dicha relación en función de la densidad introduciendo un par de ecuaciones. La cantidad de moléculas por unidad de volumen, N , se puede expresar de la forma,

$$N = \frac{s N_A}{V} \quad (24)$$

Donde s es la cantidad de sustancia, N_A el número de Avogadro y V el volumen que ocupa la cantidad de sustancia s a una temperatura dada. A su vez la densidad se define como la relación entre la masa de cierta sustancia y el volumen que ocupa,

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{s M}{V} \quad (25)$$

Donde M es la masa molar de la molécula que compone una sustancia dada. Si se combinan estas dos últimas ecuaciones queda,

$$N = \frac{\rho}{V} N_A \quad (26)$$

A partir de esta expresión se puede replantear la ecuación de Lorentz-Lorenz de la siguiente manera,

$$\frac{3 M}{\alpha \rho N_A} = \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \quad (27)$$

En el lado derecho de esta última expresión han sido agrupadas convenientemente las propiedades M y α , ambas independientes de la temperatura y la presión. La polarizabilidad α únicamente dependerá de la longitud de onda de la radiación incidente.

ii. Refracción

Recientemente se ha observado que la variación del índice de refracción de los polímeros frente a la temperatura se debe principalmente a la variación de la densidad ^[41]. Como se observa en la Figura 18, a partir de la relación de Lorentz-Lorenz,

$$f_{LL} = \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \quad (28)$$

f_{LL} se muestra perfectamente lineal en los diversos rangos de temperatura donde no se produce la transición de fase.

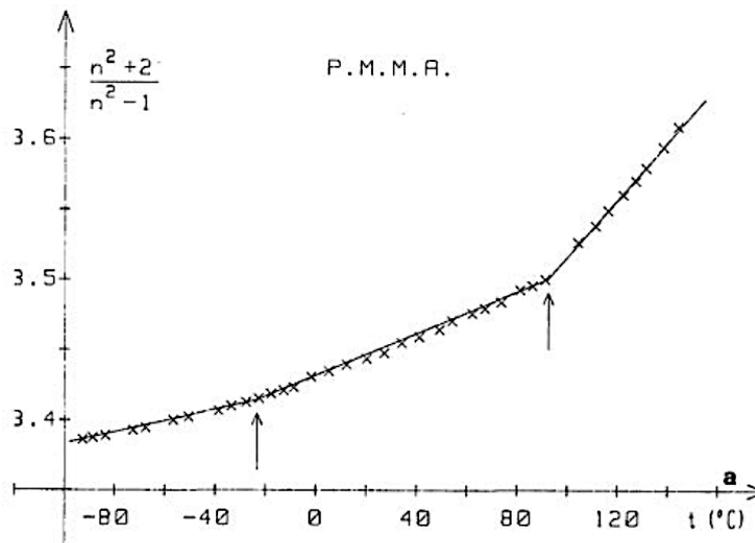


Figura 18. Representación de la relación Lorentz-Lorenz frente a la temperatura. ^[42]

Al mismo tiempo, las temperaturas en las que aparecen discontinuidades de dicha función o su derivada se ajustan convenientemente a las temperaturas de transición.

Una observación de tal comportamiento es que las variaciones de temperatura son tan lentas que el material se mantiene continuamente en equilibrio térmico. De hecho, se sabe que los diversos procesos moleculares que inducen las transiciones se caracterizan por tiempos de relajación muy grandes. Si el material sufre cambios de temperatura demasiado rápidos, permanece en un estado metaestable el cual no es un estado de equilibrio real.

Waxler et al. ^[42] midieron mediante un interferómetro algunas propiedades ópticas del PMMA (entre otros materiales) y determinaron la evolución del índice de refracción en función de la temperatura en un rango entre -160°C y 60°C . Obtuvieron una curva (Figura 19) formada por tramos lineales continuos que evidencian un cambio sistemático en el comportamiento del polímero. En otras palabras, probaron cómo varía n con las transiciones de fase.

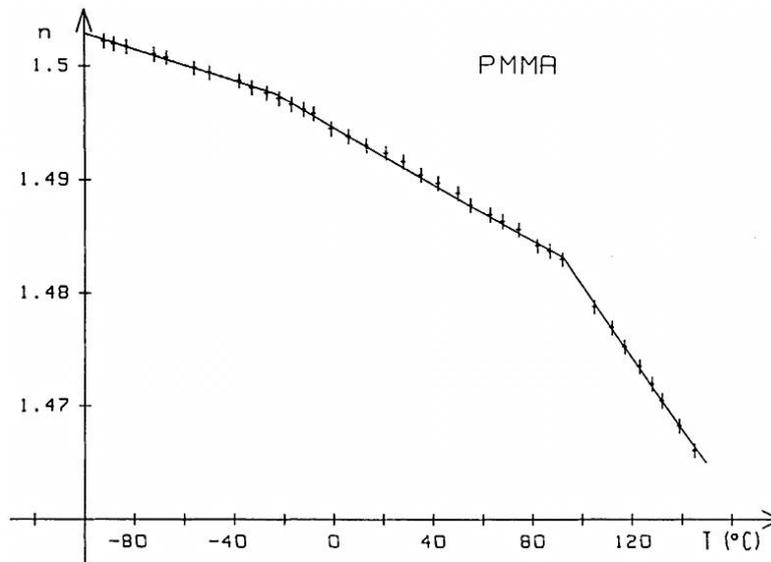


Figura 19. Variación térmica del índice de refracción del PMMA. ^[42]

En la Figura 20 este cambio es mas evidente, donde se ha representado la derivada del índice de refracción con el tiempo frente a la temperatura. Como se ve en ambas Figuras, 19 y 20, aproximadamente a -29°C el PMMA estudiado sufre una transición β , que se atribuye al comienzo de la rotación de las cadenas laterales de los radicales de metacrilato. Y en torno a 93°C , la transición vítrea.

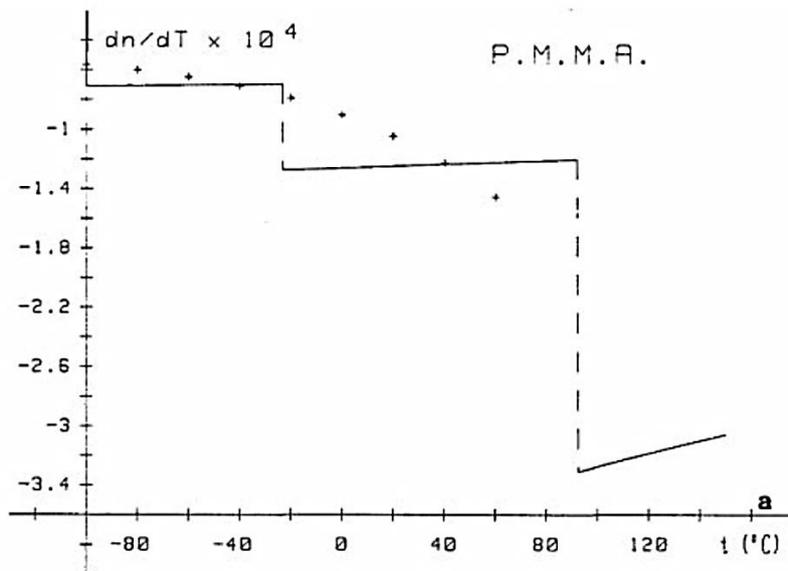


Figura 20. Variación de la derivada del índice de refracción con el tiempo frente a la temperatura para el PMMA. ^[42]

Físicamente, este proceso se observa al producirse la propagación del frente de difusión del agente plastificante a través de las paredes laterales de la muestra. La refracción de la luz en el polímero causa la aparición de dos “líneas” que se desplazan desde las caras laterales de la muestra hacia el interior de la misma según avanza dicho frente.

Para explicar este proceso, hay que tener en cuenta las dimensiones de la muestra (esta tiene un espesor, d , muy pequeño en comparación con la longitud, L) y el hecho de que, en su totalidad, se encuentre en contacto con el gas a la hora de realizar un ensayo. Por tanto, es preciso aclarar que el considerar al avance del frente de propagación como dos “líneas” que se desplazan desde los extremos de las caras laterales hacia el interior implica el tener en cuenta a la muestra como un sistema bidimensionalmente infinito. Es decir, los diagramas que se exponen a continuación son una idealización del proceso (Figura 21, Derecha). Aun así, son muy precisos dado que es una estimación muy buena.

Atendiendo a las aclaraciones previas, estas representaciones no están a escala. De ahora en adelante, se utilizará el color azul para simbolizar el estado *glass* y el verde para el estado *rubber*.

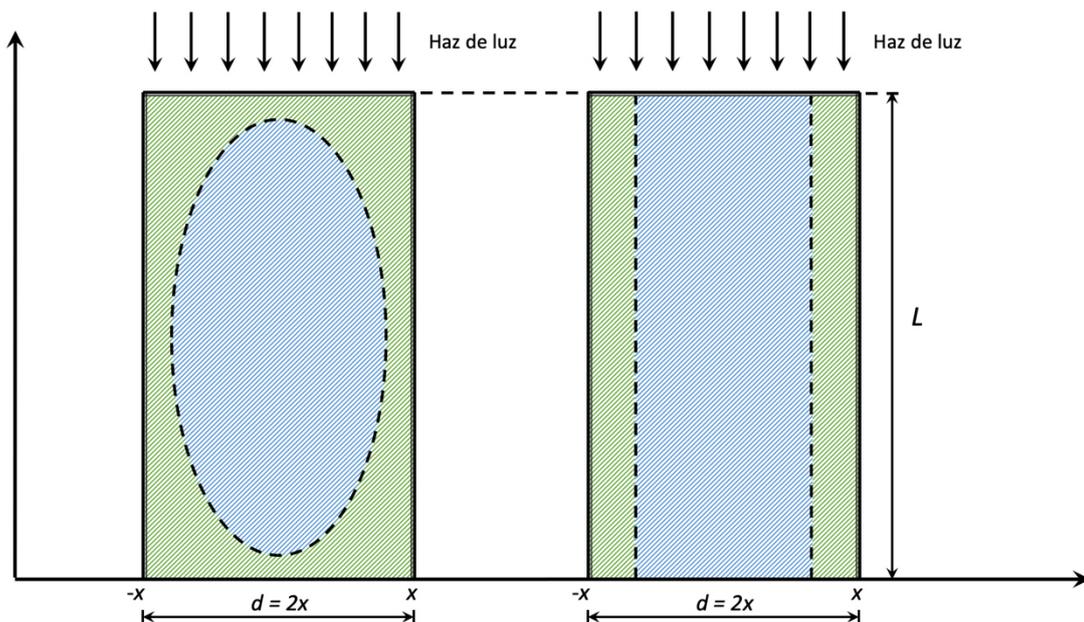


Figura 21. Izquierda - Representación de la vista superior de una muestra de PMMA real. Derecha - Representación de la vista superior de una muestra de PMMA idealizada.

En la Figura 22 se puede observar la relación entre la concentración de CO₂ que absorbe la muestra en función del tiempo y su espesor, d . Donde la concentración del gas está expresada mediante la curva central.

Dicho esquema también recoge los dos estados a estudio: estado *rubber*, con índice de refracción n_1 y estado *glass*, con índice de refracción n_2 . Donde el índice de refracción del estado *rubber* es inferior al índice del estado *glass*, tal y como se observa en la Figura 19 [41].

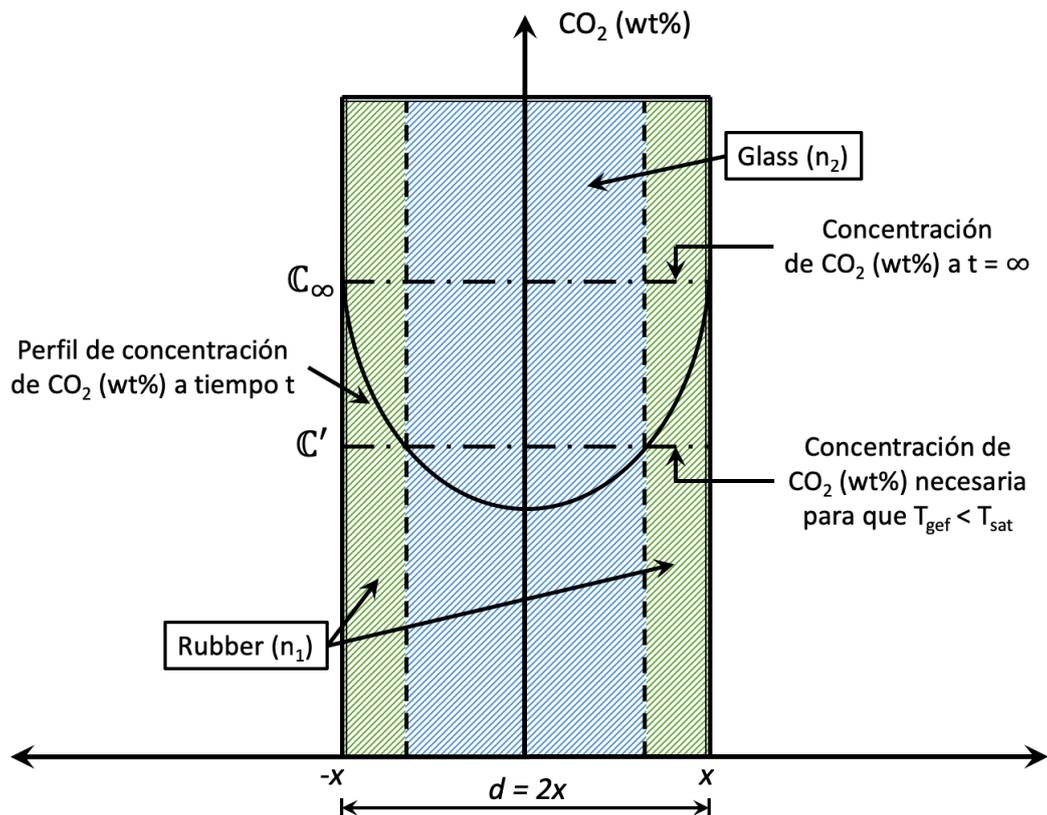


Figura 22. Diagrama de absorción de CO₂ de una muestra de PMMA.

Dada la representación (Figura 22), el frente de difusión del gas penetra en la muestra por los extremos laterales x y $-x$ hacia su interior. A tiempo cero, la concentración de CO₂, C_0 , se encuentra en la línea en el origen del eje y , es decir, la cantidad de CO₂ en la muestra es nula. Según avanza, la cantidad de CO₂ absorbida sigue la forma característica de la curva del perfil de concentración. La cantidad del gas absorbida en el punto de intersección entre el límite de estados, *glass* y *rubber*, y la curva del perfil de concentración, C' , se da para una temperatura de transición vítrea efectiva ($T_{g,ef}$)

inferior a la de saturación (T_{sat}). Por último, a tiempo infinito, C_{∞} , la muestra estaría completamente saturada por el gas.

Partiendo de la representación anterior, el fenómeno de refracción de la luz que se da en este proceso es simple de entender apoyándose en un esquema óptico. La Figura 23 (Arriba) representa el esquema óptico de la vista superior de una muestra del polímero, donde se observa el cambio de trayectoria del rayo incidente del haz de luz al atravesar ambos estados.

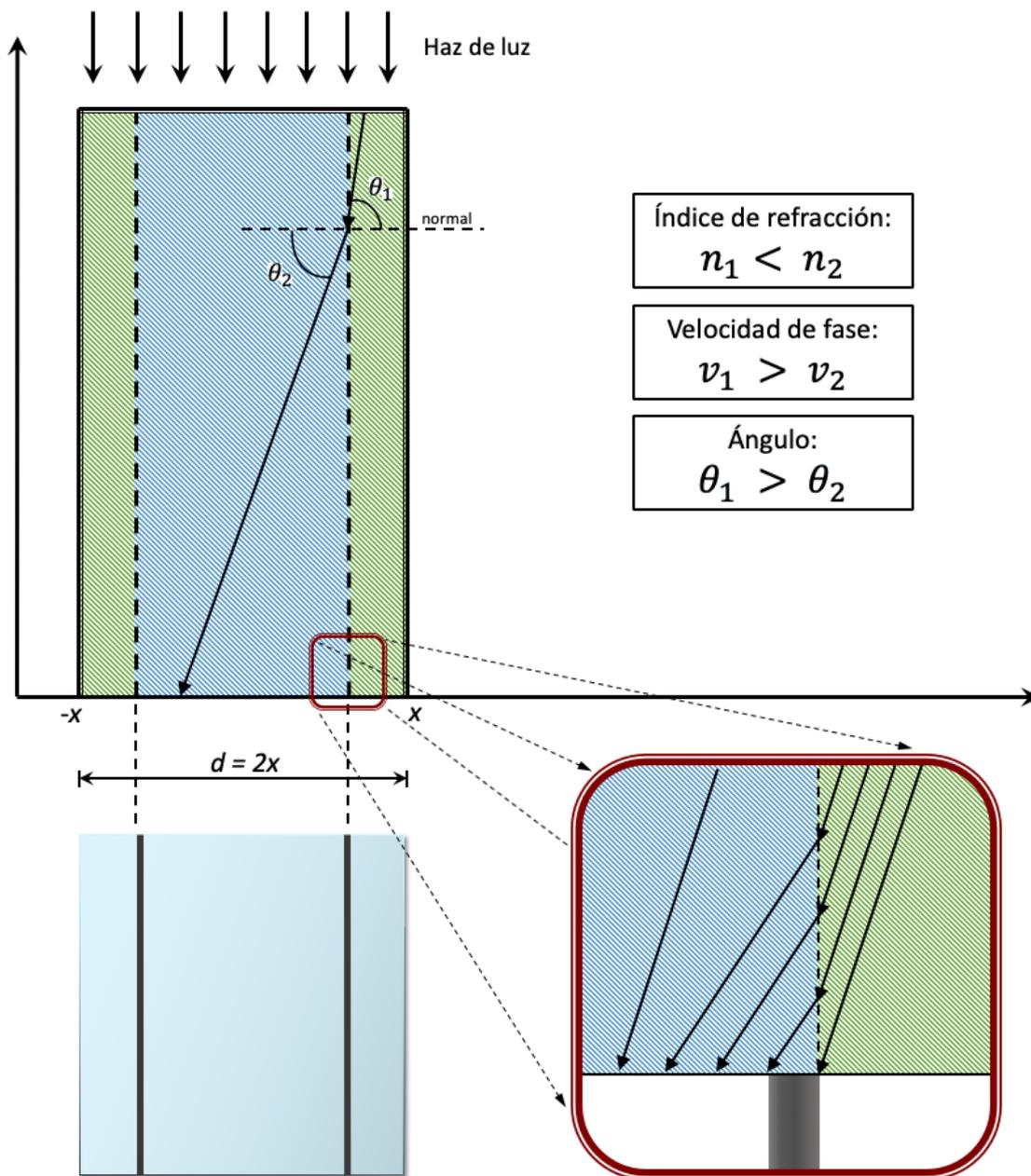


Figura 23. *Arriba* - Esquema óptico de una muestra de PMMA (vista superior).
Abajo Izquierda - Representación de la muestra real de PMMA (vista frontal).
Abajo Derecha - Ampliación del esquema óptico (vista superior).

En otras palabras, dados dos medios caracterizados por índices de refracción diferentes, los rayos de luz que atraviesan los dos medios se refractan, es decir, cambian su dirección de propagación dependiendo del cociente entre los índices de refracción.

Para un rayo de luz con un ángulo de incidencia θ_1 en el primer medio, ángulo entre la normal a la superficie y la dirección de propagación del rayo, se tiene que el rayo se propaga en el segundo medio con un ángulo de refracción θ_2 cuyo valor se obtiene por medio de la ley de Snell,

$$n_1 \text{ sen } \theta_1 = n_2 \text{ sen } \theta_2 \quad (29)$$

Además, la velocidad de fase viene dada por la Ecuación 21. Por lo tanto, dado que n_1 es inferior a n_2 , la velocidad de fase del estado *rubber* será superior, y por tanto, el ángulo respecto a la normal también.

Dicho cambio en el índice de refracción entre estados produce una sombra en la cara frontal de la muestra de PMMA (Figura 23, *Abajo*), es decir, las dos “líneas” del frente de propagación del CO₂ que se comentaron en párrafos anteriores. Por tanto, para las condiciones de p y T en las que aparezcan esas líneas se puede inferir que el polímero alcanza el estado *rubber* (Figura 24). En caso de que no se observen dichas líneas, tendríamos que el polímero se mantiene en estado *glass* a esa temperatura y presión aun cuando ha sido saturado por el gas.

Por tanto, el captar desde el instante inicial, en que se inyecta el gas, hasta el punto de saturación de la muestra es esencial para observar dichos comportamientos.

A continuación, se muestran las capturas digitales de una sección de la cara frontal de una muestra de PMMA al introducir CO₂, a ciertas condiciones de temperatura y presión fijadas previamente, de ambos estados resultantes, *rubber* y *glass*, en intervalos de tiempo de 60 minutos. En la Figura 24 se observa el avance del frente de difusión de CO₂ en una muestra de PMMA en ciertas condiciones de temperatura y presión propias del estado *rubber*. En la Figura 25, dado que si la muestra se mantiene

en el estado *glass* no se observa dicho frente de avance, el aspecto de la muestra permanece constante tras el paso del tiempo.

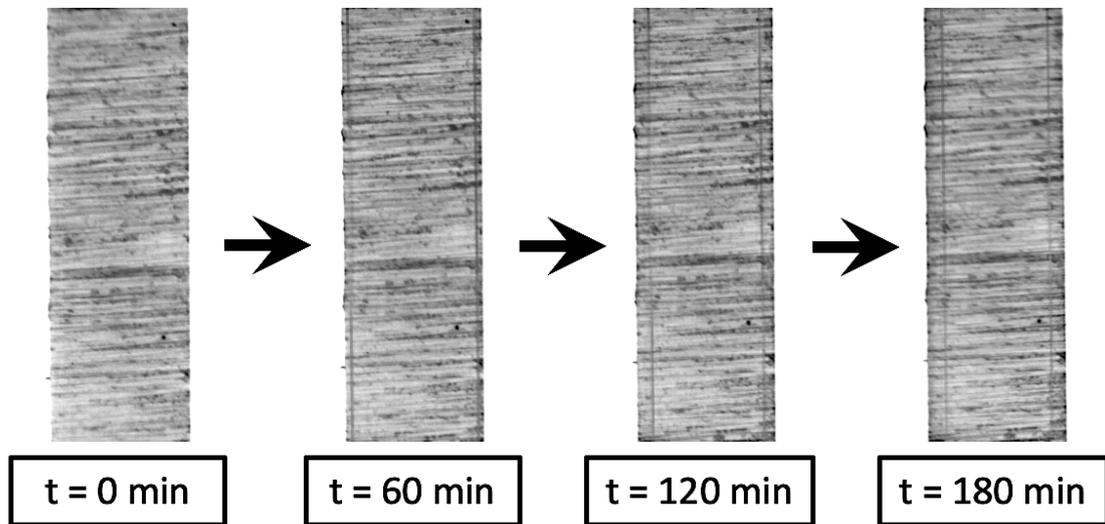


Figura 24. Evolución del frente de difusión de CO₂ en una muestra de PMMA en ciertas condiciones de temperatura y presión propias del estado *rubber* del polímero.

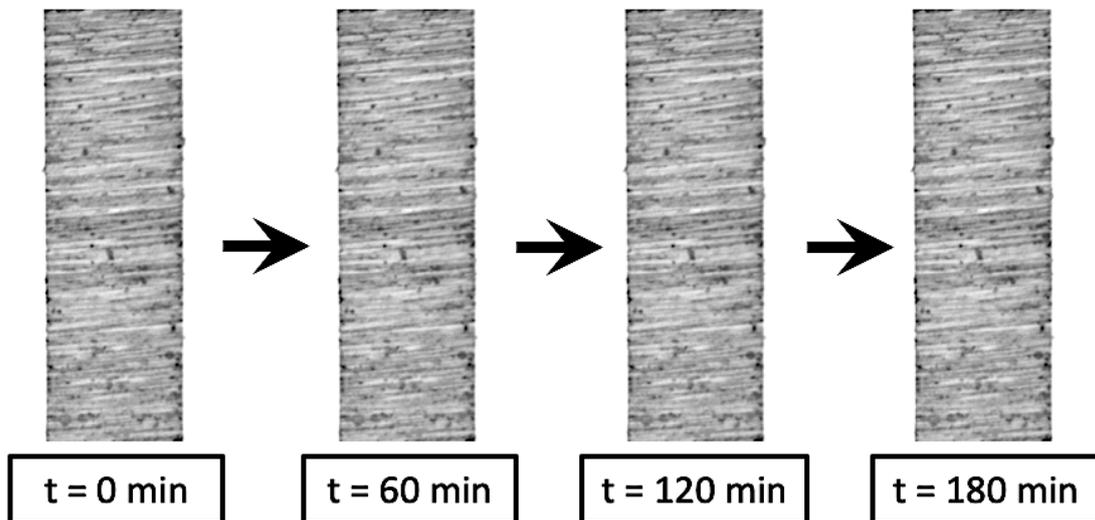


Figura 25. Visualización del efecto del CO₂ en una muestra de PMMA en ciertas condiciones de temperatura y presión propias del estado *glass* del polímero.

IV. MODELOS TEÓRICOS

i. Modelo de Chow

En 1980, Chow ^[43] desarrolló un modelo para predecir los cambios en la temperatura de transición vítrea del polímero al introducir un agente de expansión (diluyente). Para ello derivó una expresión explícita basada tanto en la termodinámica clásica como en la estadística, donde el diluyente son micromoléculas de un gas o líquido, como el disulfuro de carbono (CS₂), diclorometano (CH₂Cl₂), dióxido de carbono (CO₂), metilbenceno (C₆H₅CH₃), etc. Teniendo en cuenta el criterio de Gibbs y Di Marzio ^{[44],[45]}, ambos exponen que la formación vítrea es un resultado de la entropía de configuración de pérdida del sistema.

Para respaldar su modelo realizó varios experimentos con distintos diluyentes sobre la base de poliestireno, más tarde serían respaldados por Cha y Yoon en otros polímeros como el PETG y el PMMA ^[46].

El resultado obtenido fue la siguiente fórmula,

$$\ln \left(\frac{T_g}{T_{g0}} \right) = \beta [(1 - \theta) \ln(1 - \theta) + \theta \ln \theta] \quad (30)$$

Donde T_g es la temperatura de transición vítrea de la solución del sistema polímero-gas y T_{g0} es la temperatura de transición vítrea del polímero puro. Los parámetros θ y β vienen dados por,

$$\theta = \frac{M_p}{z M_d} \frac{w}{1 - w} \quad ; \quad \beta = \frac{z R}{M_p \Delta C_p} \quad (31)$$

Donde M es el peso molecular (los subíndices p y d identifican al polímero y al diluyente, respectivamente), z es la constante del material, w es la fracción de masa del gas en la matriz polimérica, R es la constante de los gases ideales y ΔC_p es la variación del calor específico del polímero. Tomando como observación que los términos θ y β son parámetros adimensionales.

Otros estudios ^[47] obtuvieron valores para dicha constante del material, z , esta varía con el estado del diluyente: $z = 2$ para el estado líquido y $z = 1$ para un gas ^[48]. Gendron et al. ^[49] estimaron que un valor de $z = 2$ era apropiado para el diluyente con un peso molecular entre 75 y 250 g/mol. En el estudio de Chiou et al. ^[20], se obtuvo que el valor de $z = 1$ era adecuado para N_2 y CO_2 .

*** EVALUACIÓN DEL MODELO DE CHOW:**

○ Ventajas:

- Enfoque sencillo.
- Esta expresado en función de propiedades físicas relevantes del polímero y el diluyente.
- Aplicación amplia.

○ Desventajas:

- El error aumenta con el contenido de CO_2 .

ii. Modelo de Cha-Yoon

En 1999, Cha y Yoon ^[46] desarrollaron un dispositivo magnético que puede medir la temperatura de transición vítrea del polímero por difusión de gas a alta presión. A partir de los datos adquiridos modelaron una nueva expresión que puede predecir los cambios en la transición vítrea en función de la cantidad de gas absorbida por el polímero.

Cuando el gas se disuelve en el polímero, debilita la atracción entre las moléculas del polímero y cambia el entrelazamiento de las moléculas del polímero amorfo, haciendo que los movimientos moleculares sean más activos. Por lo tanto, si se difunde más gas, la temperatura de transición vítrea desciende. Sin embargo, los materiales con mayor peso molecular y densidad tienen un mayor efecto que reduce el efecto del gas. Por lo

tanto, este modelo incluye ambos parámetros para poder predecir el cambio de la temperatura de transición vítrea con el aumento de la cantidad de gas en el polímero. Dicha expresión se expresa de la siguiente manera,

$$T_g = T_{g0} \exp \left[- (M_p)^{-\frac{1}{3}} (\rho)^{-\frac{1}{4}} \alpha w \right] \quad (32)$$

Donde T_g es la temperatura de transición vítrea de la solución del sistema polímero-gas, T_{g0} es la temperatura de transición vítrea del polímero puro, M_p es el peso molecular del polímero, ρ es la densidad del polímero, α es la constante del material que está determinada tanto por el polímero como por el gas y w es la fracción de masa del gas en la matriz polimérica.

Las predicciones teóricas de este modelo se calculan considerando diferentes constantes α , mientras que el resto de los parámetros experimentales empleados en la ecuación deben determinarse experimentalmente. Por tanto, la constante α caracterizada tanto por el polímero como por el gas se define vagamente, lo que puede conducir a la falta de fiabilidad debido a la insuficiencia de fundamento teórico.

Asimismo, el modelo de Cha-Yoon demostró que el modelo de Chow es inadecuado para predecir el cambio de la temperatura de transición vítrea de las matrices poliméricas que contienen gas.

*** EVALUACIÓN DEL MODELO DE CHA-YOON:**

- **Ventajas:**

- Enfoque sencillo.

- **Desventajas:**

- La constante α se define vagamente.
- Ningún estudio muestra su aplicación en mezclas de polímeros.

iii. Modelo de Condo-Sanchez

Condo y Sanchez ^[34] presentaron un modelo para predecir la depleción de T_g de un polímero en presencia de un líquido, gas o fluido supercrítico en función de la presión. Mediante este modelo, se encontró la vitrificación retrógrada debido al alto parámetro de interacción. La solubilidad significativa del CO₂ en PMMA a baja temperatura también puede mejorar la movilidad de la cadena a medida que aumenta la presión, luego el PMMA cambia de estado *glass a rubber*.

Dicho modelo fue probado con los siguientes materiales: PS, PVC, PMMA, PEMA y PC.

El proceso obtuvo como resultado la estimación de la temperatura de transición vítrea del sistema polímero-gas en función de la presión según la teoría *lattice fluid* ^[50] y el criterio de Gibbs y Di Marzio ^{[44],[45]}.

Examinaron el comportamiento en función de la solubilidad del gas en el polímero (a.), la flexibilidad del polímero (b.) y la temperatura crítica del gas (c.). La solubilidad de un gas en un polímero está influenciada por dos propiedades físicas primarias, la fuerza de interacción polímero-gas y la temperatura crítica del gas, una medida de su energía característica de atracción. La influencia de la temperatura crítica en el comportamiento de la T_g es compleja, ya que elimina la diferencia de temperatura entre la T_g normal y la región crítica, así como la solubilidad.

a. Efecto de la solubilidad del gas en el polímero:

En la Figura 26 se pueden identificar los cuatro tipos fundamentales de comportamiento de T_g frente a la presión obtenidos por el modelo.

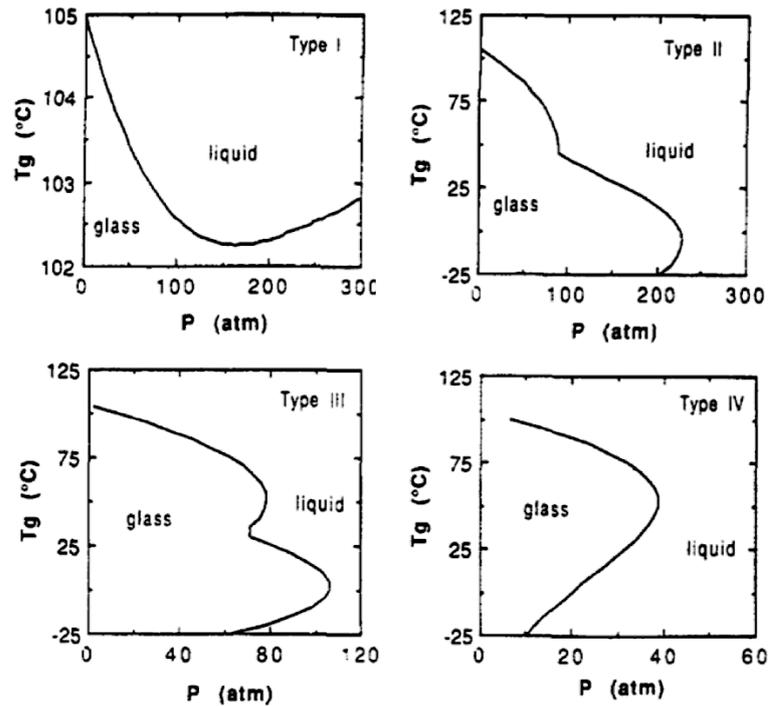


Figura 26. Tipos de comportamiento de la temperatura de transición vítrea en función de la presión predichos por el modelo Condo-Sanchez ^[34]. Ver Tabla 3.

TIPO	T_g - p características	T_g - w características
I	Un mínimo de T_g	Lineal
II	Un máximo de p ($T < T_c$)	Lineal
III	Un máximo de p ($T > T_c$)	Lineal
	Un máximo de p ($T < T_c$)	
IV	Un máximo de p ($T > T_c$)	Lineal

Tabla 3. Tipos fundamentales de comportamiento T_g - p . Modelo Condo-Sanchez ^[34].

Donde T_g es la temperatura de transición vítrea del polímero, p la presión, T_c la temperatura crítica del gas y w la solubilidad, en unidades de fracción de peso, del sistema polímero-gas.

El comportamiento de T_g - p del Tipo I se caracteriza por un mínimo de T_g . Como lo explicaron Wang et al. ^[51], quienes observaron este comportamiento

experimentalmente, el mínimo de T_g se debe a dos efectos opuestos, una disminución del efecto del diluyente en la T_g y el efecto de la presión hidrostática. A bajas presiones, el descenso de la T_g está dominado por el aumento de la solubilidad con la presión, un efecto diluyente. El diluyente aumenta la distancia entre el segmento de polímero, disminuyendo así la fuerza de las interacciones inter e intramoleculares entre los segmentos. El debilitamiento de estas interacciones aumenta el movimiento molecular, lo que lleva a una transición de estado *glass* a *rubber*. El diluyente también aumenta el volumen libre disponible para los segmentos de polímero. A altas presiones, el efecto de la presión hidrostática es dominante y aumenta la T_g . A estas presiones, la solubilidad no aumenta significativamente con la presión. Aquí, la presión hidrostática disminuye la distancia molecular entre los segmentos de polímero (y el volumen libre), lo que inhibe tanto el movimiento molecular como la transición de *glass* a *rubber*. Como es evidente en la Figura 26, se espera un comportamiento de Tipo I para sistemas en los que la solubilidad del fluido comprimido en el polímero es baja.

A medida que aumenta la solubilidad del fluido en el polímero, aparece una presión máxima en la T_g . Este comportamiento, Tipo II, se caracteriza por un máximo en la presión a una temperatura por debajo de la temperatura crítica del gas comprimido.

A medida que la temperatura disminuye, el polímero experimenta una transición esperada de *rubber* a *glass*. Sin embargo, una disminución adicional hace que pase del estado *glass* a nuevamente al estado *rubber*. A la inversa, un aumento en la temperatura de baja temperatura causa una transición de *rubber* a *glass*, en oposición al comportamiento normal. Este fenómeno es la vitrificación retrógrada. La representación de Tipo II aún no se ha observado experimentalmente.

Un aumento adicional en la solubilidad produce un comportamiento de Tipo III, que exhibe dos máximos de presión. Los máximos de presión se producen a una temperatura por encima y una por debajo de la temperatura crítica del

fluido comprimido. Hay dos regiones con pendientes positivas que muestran una vitrificación retrógrada, es decir, transiciones de líquido a vidrio con un aumento de la temperatura. Al igual que el Tipo II, el Tipo III tampoco se han observado experimentalmente.

Para las solubilidades más altas en la Figura 26, se observa un comportamiento de Tipo IV, donde T_g-p exhibe un solo máximo de presión a temperaturas por encima de la temperatura crítica del gas comprimido. La vitrificación retrógrada está presente a temperaturas en torno a 50 °C, donde la pendiente se vuelve positiva.

b. *Efecto de la flexibilidad del polímero:*

Para estudiar el efecto de la flexibilidad del polímero, la temperatura de transición vítrea del polímero, T_{g0} , Condo y Sanchez variaron ésta manteniendo todos los demás parámetros constantes. Variando T_{g0} , varía la energía de flexión del polímero.

Relacionando la T_g con w , observaron linealidad para todos los valores de T_{g0} y pendientes similares. Es decir, el aumento de la absorción necesario para una depresión de temperatura de transición vítrea dada es el mismo independientemente del T_{g0} del polímero. La depresión de T_g está dictada por el comportamiento de solubilidad.

Debido a que la energía de flexión no afecta a la solubilidad, no modificarán las curvas de solubilidad.

Como resultado, el comportamiento desde el Tipo II al Tipo IV varía como la diferencia entre la T_{g0} y la disminución de la temperatura crítica. El Tipo I se espera para polímeros con valores de T_{g0} por encima de 125 °C.

c. *Efecto de la temperatura crítica del gas comprimido:*

El comportamiento de la T_g está influenciado por la temperatura crítica del fluido, T_c , por dos razones principales. A medida que aumenta T_c , aumenta la solubilidad y, a consecuencia, la T_g disminuye. Además, la diferencia entre T_{g0} y T_c varía, lo que también tiene un gran efecto en el comportamiento como se muestra en la sección anterior.

En esta sección se varía la T_c mientras se mantienen constantes al resto de propiedades. Como la densidad crítica es constante, la presión crítica varía. La T_c se relaciona directamente con la temperatura característica del gas. A medida que aumenta esta temperatura del gas, aumenta la solubilidad, lo que hace que el sistema pase del Tipo I al Tipo IV.

*** EVALUACIÓN DEL MODELO DE CONDO-SANCHEZ:**

○ **Ventajas:**

- Predicción del comportamiento retrógrado.
- Bases teóricas suficientes.
- Aplicación amplia.

○ **Desventajas:**

- Involucra parámetros que no pueden medirse experimentalmente.
- Ningún estudio muestra su aplicación en mezclas de polímeros.

V. EVIDENCIAS TEÓRICAS DEL COMPORTAMIENTO RETROGRADO

Condo et al. ^[34] predijeron que el sistema PMMA-CO₂ podría desencadenar un comportamiento peculiar al que llamaron comportamiento retrógrado, por lo que la T_g se suprime completamente por encima de un umbral de presión (es decir, el PMMA permanece en el régimen del estado *rubber* por encima de esta presión, independientemente de la temperatura), mientras que, bajo la presión umbral el PMMA está en el estado *glass* por debajo de una T_g superior, pero regresa a un estado *rubber* una vez que la temperatura disminuye por debajo de una T_g inferior. Este comportamiento se muestra en la Figura 27 (línea etiquetada como "PMMA"). Mediante ensayos de relajación en cizalla, Condo et al. ^[33] confirmaron sus hallazgos experimentalmente, al igual que Handa et al. ^[52] utilizando experimentos DSC paso a paso. Este comportamiento solo se observó en unos pocos sistemas de polímero-CO₂ ^[32]. Se debe tener en cuenta que la rama de T_g más baja para estos sistemas está muy cerca de la transición líquido-vapor del CO₂, a través de la cual la densidad de CO₂ y la capacidad térmica varían considerablemente, lo que podría interferir con la fluencia y los resultados de DSC.

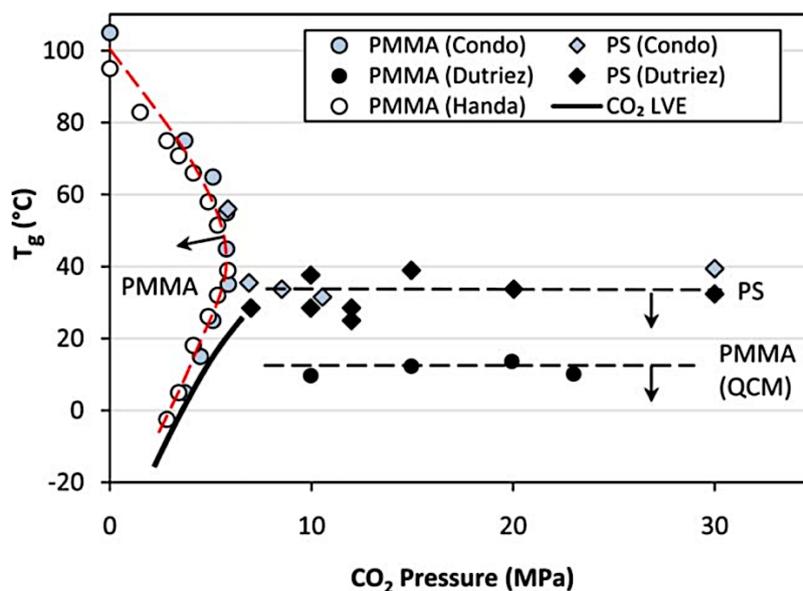


Figura 27. Temperatura de transición vítrea en función de la presión de CO₂ de PS y PMMA. La curva sólida representa el equilibrio líquido-vapor para el CO₂. Las líneas punteadas son tendencias cualitativas. Las flechas indican los estados *glass*.

Usando un resonador de cristal de cuarzo, Dutriez et al. ^[53] observaron para el sistema PMMA-CO₂ un comportamiento que se asemeja al del poliestireno, es decir, solo una rama de T_g superior, y una nivelación de la T_g por encima de una presión de aproximadamente 7 MPa (Figura 27, líneas etiquetadas PMMA (QCM) y PS). De acuerdo con sus resultados, la plastificación con CO₂ produce la depleción de la T_g a aproximadamente 10 °C hasta 30 MPa, en comparación con aproximadamente 35 °C para PS. ^[54]

El enfoque inicial utilizado por Goel et al. ^[55] no se basó en el comportamiento retrógrado, sino en la producción de espumas con celdas por debajo de una micra utilizando un proceso de espumado one-step con absorción de CO₂ en torno a 30 MPa y 40 °C, es decir, en el estado de *rubber* para el sistema PMMA-CO₂ ^[27]. Handa et al. ^[52] explotaron el comportamiento retrógrado del PMMA al elegir condiciones de presión y temperatura en la región estrecha debajo de la rama de la T_g inferior, pero por encima del límite de la fase de vapor líquido del CO₂. A -0.2 °C, la presión correspondiente es de 3.4 MPa, y al despresurizarse, la muestra de PMMA no espumó en el autoclave. Los autores explicaron que esto no es indicativo de que el PMMA sea *glass* en tales condiciones, sino de la baja presión de vapor del CO₂ cerca de la línea de transición. Nawaby et al. ^[32] utilizaron el mismo enfoque con PMMA y ABS sindiotácticos, en ambos se encontró que tenían comportamiento retrógrado ^[54]. A razón de estas investigaciones, este trabajo pretende arrojar luz sobre la controversia entre los diferentes resultados existentes hasta la fecha gracias al empleo de una nueva metodología.

8. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

I. MÉTODO ÓPTICO DE VISUALIZACIÓN DIRECTA

El método de trabajo experimental se realiza fijando previamente una de las variables en juego, temperatura o presión; el proceso es análogo en las dos situaciones como se verá más tarde. Ambos se utilizaron en función de la conveniencia a la hora de seleccionar las condiciones de cada ensayo.

El rango de trabajo de presión y temperaturas utilizados se dieron por varios factores.

El rango de temperaturas de trabajo está condicionado por tres factores, el primero, la temperatura de transición vítrea del material puro (única para cada material), T_{g0} ; debido a la interacción entre el agente plastificante y la presión con la temperatura, esta se reduce, imponiendo como valor máximo de temperatura a T_{g0} (esta se tiene a presión cero). El segundo factor son las características técnicas del autoclave en uso, permitiéndonos un rango de temperaturas entre la temperatura ambiente, 25 °C, y hasta unos 110 °C (ver apartado 10. *Conclusiones y Plan a Futuro*). Por último, debido a que el proceso de plastificación se da en los rangos previamente expuestos, es decir, por debajo de la T_{g0} y la T_{g0} está entorno a las temperaturas máximas de calentamiento del autoclave, el marco técnico del autoclave nos da el rango de temperaturas necesario para el estudio.

El rango de presiones de trabajo esta condicionado por el rango de presiones de la botella de gas, siendo en este caso un máximo de 5.5 MPa.

El primer ensayo es una toma de contacto, partiendo como referencia previa los resultados de la bibliografía. En primer lugar, se fija una temperatura y se considera una presión lo suficiente elevada, por ejemplo el punto (1), atendiendo a ensayos previos para cerciorarnos de que (1) este en el estado *rubber*. A continuación, se realizaría un ensayo manteniendo la temperatura de (1) y disminuyendo bastante la presión para que (2) de como resultado el estado *glass*; si no es así, sería conveniente

repetir este paso a una presión aún más baja. Una vez teniendo (1) y (2), estados *rubber* y *glass* respectivamente, se trabaja en el rango de presiones dispuesto entre ambos, es decir, a una presión superior a las condiciones de (2) e inferior a la de (1), dando lugar a (3) y (4). Con el propósito de obtener ensayos entre ambos estados, la zona de transición, lo más próximos posibles (a temperatura constante).

Con la idea de obtener una imagen más visual de este proceso, en la siguiente representación, Figura 28, se puede observar cada uno de los pasos citados en el párrafo anterior.

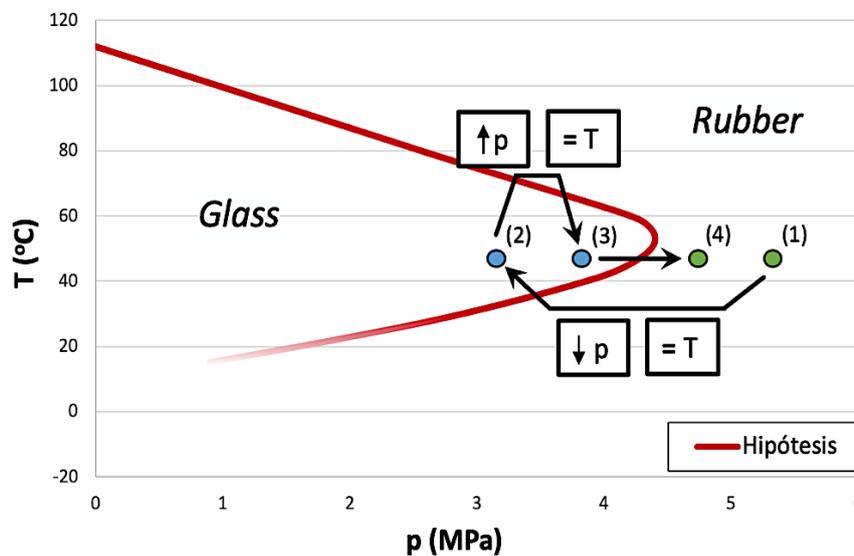


Figura 28. Representación esquemática de la metodología experimental para la caracterización del comportamiento retrogrado del sistema polímero-gas a T constante. (Estado *rubber*: Verde. Estado *glass*: Azul.)

Si por el contrario fijamos la presión, dicho proceso es análogo al caso de temperatura constante, con la única salvedad de que al contener dos temperaturas de transición vítrea para una única presión el método se debe realizar con más cautela.

La identificación de los comportamientos *rubber* y *glass* se lleva a cabo mediante software especializado en análisis de imagen (ver sección IV. del apartado 6. *Fabricación, Instrumentación y Software*) como se ha detallado anteriormente (ver sección III. del apartado 7. *Técnicas de caracterización*).

Dado el carácter metódico del estudio, únicamente hay que reproducir el proceso tantas veces sea necesario tomando diferentes valores de los parámetros fijos (en total, para este estudio se realizaron 69 ensayos para los diferentes sistemas PMMA-CO₂). Finalmente, a partir de los datos experimentales se representa presión frente a temperatura dando como resultado el comportamiento retrogrado para el sistema polímero-gas.

II. CANTIDAD DE GAS ABSORBIDA

La cantidad de CO₂ absorbida por una muestra de polímero se determina como el tanto por ciento en masa que ha ganado el material tras la saturación.

$$CO_2(\text{wt}\%) = \left(\frac{m_f}{m_i} - 1 \right) \cdot 100 \quad (33)$$

El proceso a seguir consiste fundamentalmente en medir la masa de la muestra previa y posteriormente al ensayo de saturación. Las medidas se realizan con una balanza de precisión Mettler-Toledo. De esta manera midiendo la masa inicial, m_i , y la masa final, m_f , se obtiene el porcentaje en masa de gas de la muestra.

Al calcular la masa final hay que tener en cuenta que ha pasado cierto tiempo entre la despresurización del autoclave y la medida de dicha masa. Por lo tanto, para conocer la masa de las muestras a tiempo inicial (apertura de la válvula), es conveniente medir la curva de desorción. Para ello se mide la masa de la muestra con respecto del tiempo, observándose que la masa disminuye por la desorción del gas. A partir de los datos experimentales se elabora una representación de masa frente al tiempo y se realiza un ajuste en lineal para extrapolar los datos a tiempo cero. ^[56]

9. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

I. MÉTODO ÓPTICO DE VISUALIZACIÓN DIRECTA

i. Introducción

Como ya se ha comentado en apartados previos, el punto de partida de este trabajo no solo abarca la caracterización de distintos tipos de polimetilmetacrilato, sino que la idea es llevar a cabo la recopilación de datos suficientes para poder comprender el comportamiento retrogrado al variar algunas de las características de este material. De ahí las razones por las que se han seleccionado en concreto estos tres PMMA dentro del catálogo de materiales utilizados en el Laboratorio CellMat.

En primer lugar, para la idea de caracterizar dicho comportamiento se partió del metacrilato de mayor relevancia dentro del Laboratorio CellMat, el PMMA V825T. En segundo lugar, con el propósito de realizar dicha comparativa entre sistemas PMMA-CO₂, prevaleció la diferencia de pesos moleculares de los materiales que forman la matriz; se escogió dos lo más lejanos y con un valor equidistante respecto al primero (Figura 29).

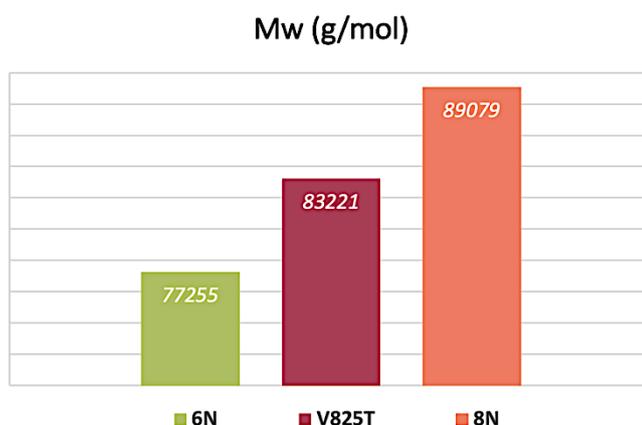


Figura 29. Pesos moleculares de los PMMA utilizados en este estudio.

Además, se utilizó el resto de las propiedades definidas en apartados anteriores (ver sección I. del apartado 6. *Fabricación, Instrumentación y Software*) como el *MFI*, la *T_{g0}*

y la viscosidad para relacionar las posibles variaciones del comportamiento retrógrado entre los metacrilatos. Permitiendo completar y reforzar el trabajo de laboratorio.

ii. Caracterización del comportamiento retrógrado

La caracterización de los sistemas polímero-gas se ha realizado acorde con las pruebas que se han explicado en el apartado 7. *Técnicas de caracterización sección III. Método Óptico de Visualización Directa*. Este punto se centra en mostrar los resultados y estudiar la influencia que tienen los parámetros temperatura y presión entre sí en el proceso de plastificación.

Se procederá a comentar individualmente cada uno de los sistemas PMMA-CO₂ para más tarde ponerles en común y discutir las posibles variaciones de resultados si las hubiera. La disposición de datos se muestra por orden ascendente del valor del peso molecular.

a. PMMA 6N:

Los datos que se presentan (Figura 30 y Tabla 4) corresponden al comportamiento retrógrado del polimetilmetacrilato 6N con el CO₂; en el eje de abscisas se tiene la presión de CO₂, p , a la que se han sometido las muestras del polímero y en el eje de ordenadas la temperatura de transición vítrea, T_g , correspondiente.

En la Figura 30 y Tabla 4, únicamente se muestran los ensayos cercanos a la zona de transición entre comportamiento *glass* y *rubber*, de un total de 26 ensayos.

Atendiendo a los datos experimentales de dicha tabla y teniendo en cuenta la base teórica de apartados anteriores, se observa la dualidad de T_g para un único valor de presión, p , característico del comportamiento retrógrado.

p (MPa)	T_g (°C)	Estado
1.20	35.9	GLASS
1.20	83.4	GLASS
1.25	21.6	RUBBER
1.55	89.9	RUBBER
1.75	49.1	GLASS
1.75	79.7	GLASS
1.90	37.9	RUBBER
2.05	48.1	RUBBER
2.10	80.7	RUBBER
2.15	69.5	GLASS
2.30	67.5	RUBBER

Tabla 4. Datos experimentales. Comportamiento retrogrado del sistema PMMA 6N - CO₂.

También se extrae información acerca del vértice de vitrificación retrógrada, es decir, el punto donde el comportamiento retrógrado varía de tener pendiente negativa, $T_{(g,h)}$, a tener pendiente positiva, $T_{(g,l)}$; en este caso, para el PMMA 6N - CO₂ el vértice de vitrificación retrógrada se encuentra entorno a una presión de 2.25 Mpa y una temperatura de 70 °C.

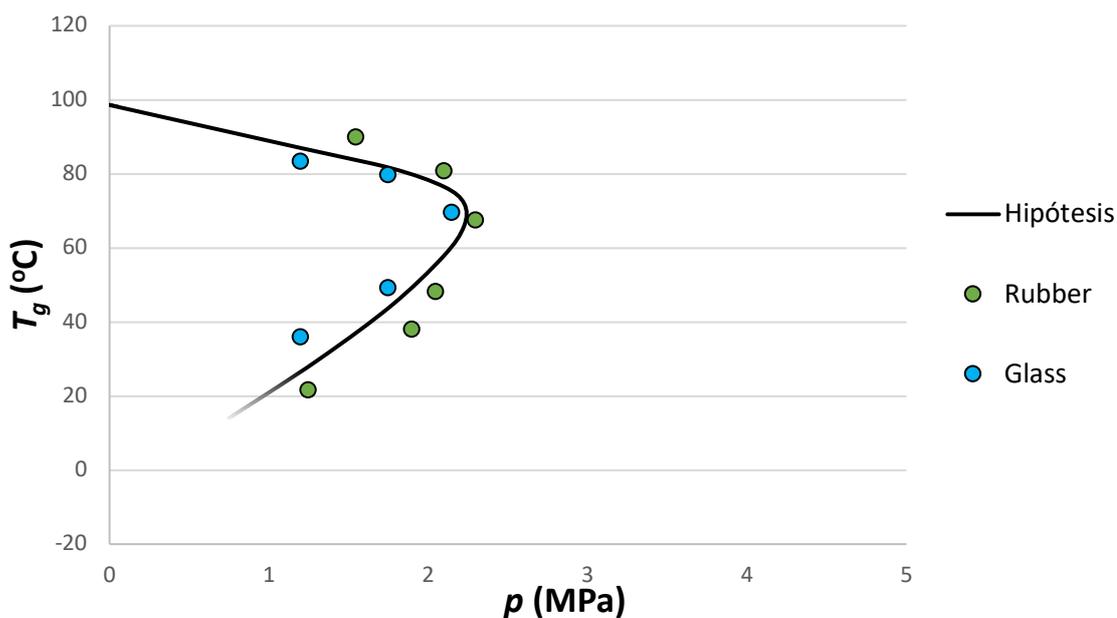


Figura 30. Representación T_g - p . Comportamiento retrogrado del sistema PMMA 6N - CO₂.

b. *PMMA V825T*:

Para el metacrilato de peso molecular intermedio, *PMMA V825T*, se obtuvieron los siguientes resultados experimentales al introducir CO_2 en él (Figura 31 y Tabla 5).

p (MPa)	T_g (°C)	Estado
1.10	17.0	GLASS
2.10	80.7	GLASS
2.10	17.5	RUBBER
2.10	26.7	GLASS
2.30	87.9	RUBBER
3.10	27.7	RUBBER
3.10	69.5	GLASS
3.25	34.7	GLASS
3.30	73.6	RUBBER
4.10	60.3	GLASS
4.10	66.0	RUBBER
4.10	37.9	RUBBER
4.20	53.2	GLASS
4.50	47.1	RUBBER
4.60	57.3	RUBBER

Tabla 5. Datos experimentales. Comportamiento retrogrado del sistema *PMMA V825T - CO₂*.

Al igual que para el *PMMA* anterior, se observa dicha dualidad de T_g para un valor único de la presión. En cuanto al vértice de vitrificación retrógrada para sistema el *PMMA V825T - CO₂*, este se encuentra entorno a una presión de 4.40 Mpa y una temperatura de 53 °C.

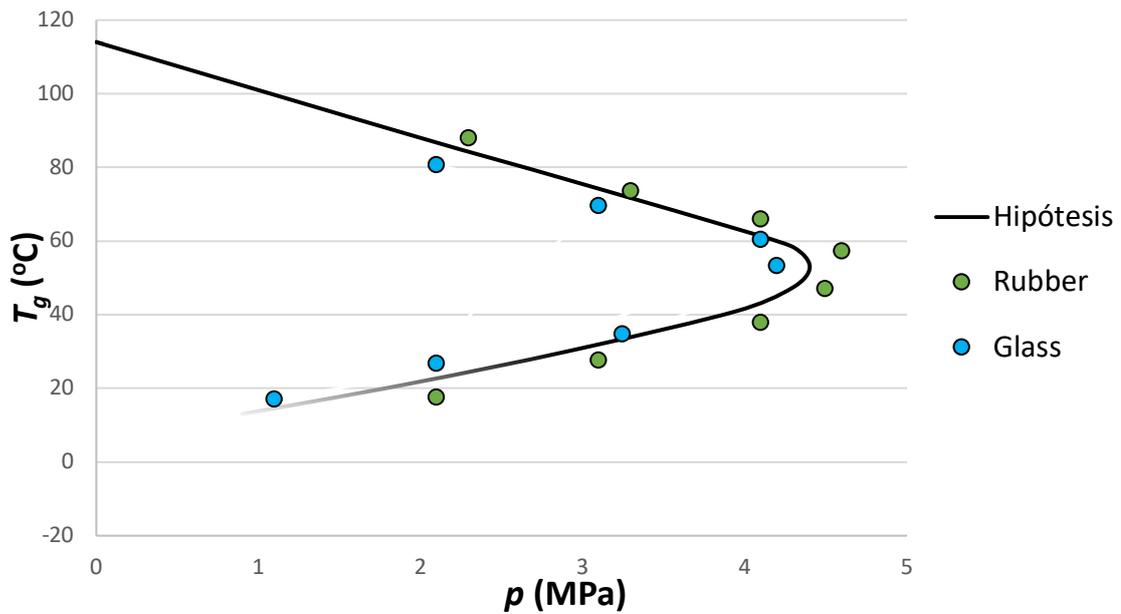


Figura 31. Representación T_g - p . Comportamiento retrogrado sistema PMMA V825T - CO_2 .

Como en el caso anterior, únicamente se muestran los ensayos cercanos a la zona de transición entre comportamientos, de un total de 25 ensayos.

c. *PMMA 8N:*

Como último material, se trabajó con el de mayor peso molecular, el PMMA 8N; en sintonía con los apartados anteriores se obtuvieron datos experimentales (Tabla 6) que más tarde fueron presentados gráficamente (Figura 32).

Como en los sistemas polímero-gas previos, solo se toman los ensayos cercanos a la región de transición entre comportamientos, de un total de 18 ensayos.

En cuanto a la doble temperatura de transición para una única presión, el comportamiento se vuelve a identificar, tal y como ha sido la tendencia en cada uno de los sistemas a estudio. Por último, el vértice de vitrificación retrógrada para el conjunto PMMA 8N - CO_2 , se muestra entorno a una presión de 2.47 MPa y una temperatura de 60 °C.

p (MPa)	T_g (°C)	Estado
1.55	90.9	RUBBER
1.55	39.9	RUBBER
1.55	47.0	GLASS
1.60	80.7	GLASS
2.05	49.1	GLASS
2.05	71.6	GLASS
2.05	42.5	RUBBER
2.15	80.7	RUBBER
2.30	69.0	GLASS
2.35	58.3	GLASS
2.35	48.1	RUBBER
2.35	76.0	RUBBER
2.50	51.2	RUBBER
2.50	62.4	RUBBER

Tabla 6. Datos experimentales. Comportamiento retrogrado del sistema PMMA 8N - CO₂.

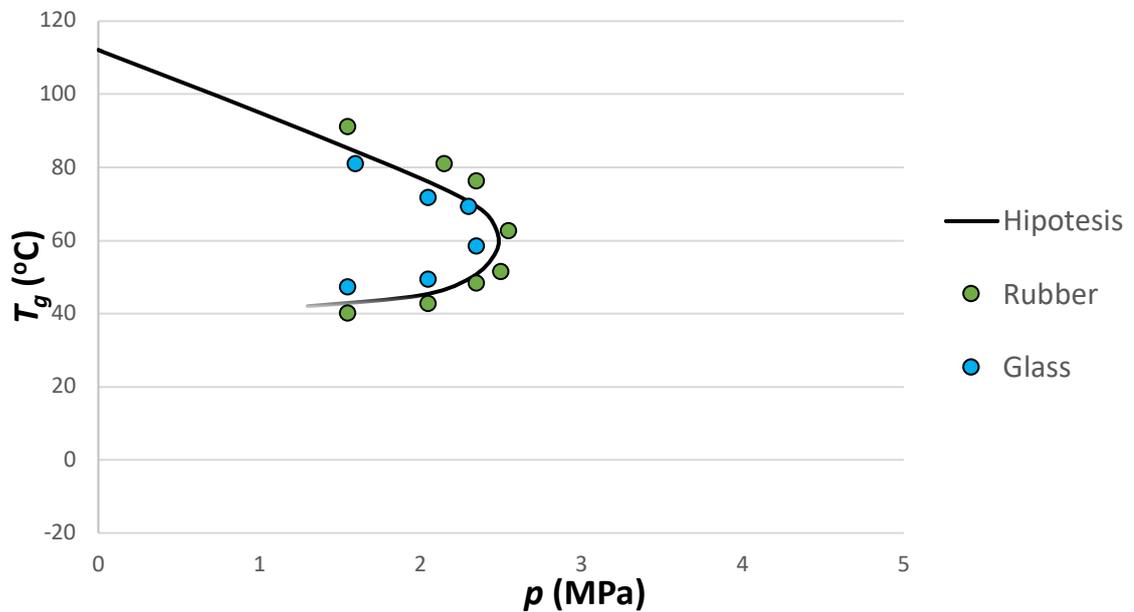


Figura 32. Representación T_g - p . Comportamiento retrogrado sistema PMMA 8N - CO₂.

iii. Discusión:

En primer lugar, en todos los sistemas PMMA-CO₂ estudiados se observa la dualidad de T_g para un único valor de presión, p , característico del comportamiento retrógrado.

En segundo lugar, siendo observadores, si uno se fija en las representaciones del comportamiento retrógrado de dos de los materiales a estudio, los metacrilatos 6N y V825T (Figura 30 y 31), se podrá percatar de que se pudieron realizar ciertos ensayos puntuales a temperaturas por debajo de las que los dispositivos utilizados del laboratorio permiten. El rango de temperaturas entorno a 17 y 25 °C, se obtuvo gracias a la refrigeración externa en la sala de laboratorio; eso si, previamente se observó la buena estabilidad a dichas condiciones de presión y temperatura.

Además, cave matizar la discontinuidad inferior de la representación de la curva resultante de las gráficas del comportamiento retrogrado. Esta región es una zona desconocida, pues no hay evidencias, tanto de carácter teórico como de tipo experimental, de algún determinado comportamiento para temperaturas inferiores a la temperatura ambiente. Esto ha incitado la curiosidad para futuros trabajos en la materia, como se verá más adelante (ver apartado 10. Conclusiones y Plan a Futuro).

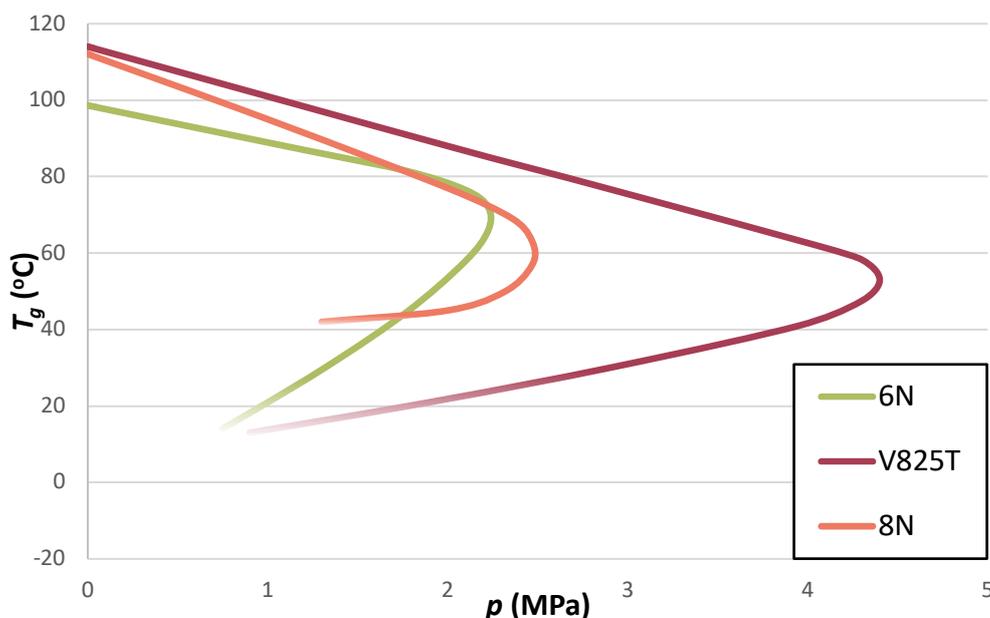


Figura 33. Curvas de tendencia de la transición entre comportamientos para los sistemas a estudio de los polímeros matriz: PMMA 6N, V825T y 8N.

Poniendo en común los resultados obtenidos de los tres sistemas polímero-gas (Figura 33), se observa una variación considerable en cuanto a la tendencia de la curva propia del comportamiento retrogrado. Sobretudo haciendo hincapié en las dos pendientes, de temperaturas $T_{(g,h)}$ y $T_{(g,l)}$, y la disposición del vértice de vitrificación retrógrada de cada una de ellas. A razón de esto, lo más conveniente es realizar un pequeño modelo basándose en los datos experimentales obtenidos y en las propiedades conocidas de cada uno de estos materiales (Tabla 2), para así poder razonar estos cambios y servir de guía a la hora predecir los comportamientos de otros sistemas PMMA-CO₂ de cara a futuro. Para ello, se han determinado las pendientes³ superior e inferior y la disposición del vértice de cada curva, como se observa en la Tabla 7.

MUESTRA	Pendiente Superior	Pendiente Inferior	Vértice de vitrificación retrógrada	
			p (MPa)	T_g (°C)
6N	9.67	32.25	2.25	70
V825T	12.83	9.17	4.40	53
8N	17.54	4.29	2.47	60

Tabla 7. Datos obtenidos de las curvas del comportamiento retrogrado para los sistemas PMMA-CO₂ estudiados.

A continuación, se estudió el efecto del valor de cada una de las propiedades en función de los parámetros indicados en la Tabla 7.

a. *Peso molecular, M_w :*

Comparando valores, se da la regla de que a mayor peso molecular la pendiente superior es mayor, es decir, está más acentuada.

Para la pendiente inferior, se da el proceso contrario, a mayor peso molecular la pendiente inferior es menor.

³ El valor de las pendientes se da en valor absoluto, pues el interés del modelo está en la inclinación de las mismas y no en su orientación.

A su vez, hay que tener en cuenta que el valor de la temperatura de transición vítrea del polímero puro favorece (o perjudica) la inclinación en el caso de la pendiente superior, por lo que la primera premisa puede estar condicionada fuertemente por este argumento.

b. *Viscosidad:*

Para valores de viscosidad bajos, como es el caso del PMMA 6N (con un valor de 1587.3 Pa·s), el vértice de vitrificación retrógrada se desplaza a la izquierda de la gráfica con valores bajos de presión, entorno a los 2.25 MPa. Para el caso de los otros dos PMMA, V825T y 8N, estos cuentan con valores de la viscosidad similares entre sí y muy superiores al de 6N, esto se refleja en el desplazamiento del vértice a la derecha en la representación.

Aun así, hay factores que influyen en mayor medida al sistema que la viscosidad, dado que por el anterior argumento el PMMA 8N (el mayor en cuanto viscosidad, 7650.0 Pa·s) debería encontrarse más a la derecha que el PMMA V825T (7095.2 Pa·s), y esto no es así, incluso se encuentra cercano al PMMA 6N.

c. *Índice de Fluidez, MFI:*

Para el índice de fluidez se da la situación inversa que para la viscosidad, pues el PMMA 6N tiene el valor de MFI superior (8.19 g/10min), con vértice a la izquierda del resto, como se indicó antes. Y el PMMA V825T y el 8N, con valores pequeños y similares entre ellos (1.91 g/10min y 1.65 g/mol, respectivamente), disponen del vértice a la derecha del PMMA 6N.

Vuelve a suceder lo acontecido en el caso de la viscosidad, dado lo anterior cabría esperar que el PMMA 8N diera la curva más desplazada a la derecha, pero esto no se cumple.

d. *Temperatura de transición vítrea del polímero puro, T_{g0} :*

Comparando valores, se da la situación de que a mayor T_{g0} el vértice de vitrificación retrograda se dispone a mayor presión, es decir, más a la derecha en la gráfica T_g-p .

Además, cuanto a mayor presión se localice el vértice, inferior será la temperatura a la que este se encuentre. Es decir, es necesario una mayor cantidad de gas para disminuir la T_g y alcanzar el comportamiento retrogrado.

e. *Densidad:*

Debido a que el estudio se ha realizado con polímeros de igual densidad, este parámetro no da demasiada información para este modelo.

II. CANTIDAD DE GAS ABSORBIDA

El material escogido fue el polimetilmetacrilato de nombre V825T por su relevancia en el Laboratorio CellMat. Para ello se realizaron medidas en puntos estratégicos de la representación T_g-p de dicho sistema polímero-gas, concretamente en la zona cercana al vértice de la curva característica a una presión fija con valor de 4 MPa.

En total se realizaron cuatro ensayos a diferentes temperaturas (Tabla 8), a partir de dichos datos experimentales se representaron las curvas de desorción para cada una de ellas (Figura 34).

Todas las muestras se saturaron de gas entorno a 24 horas, tiempo suficiente para dicho proceso teniendo en cuenta las dimensiones y el tipo de material con el que se trabaja.

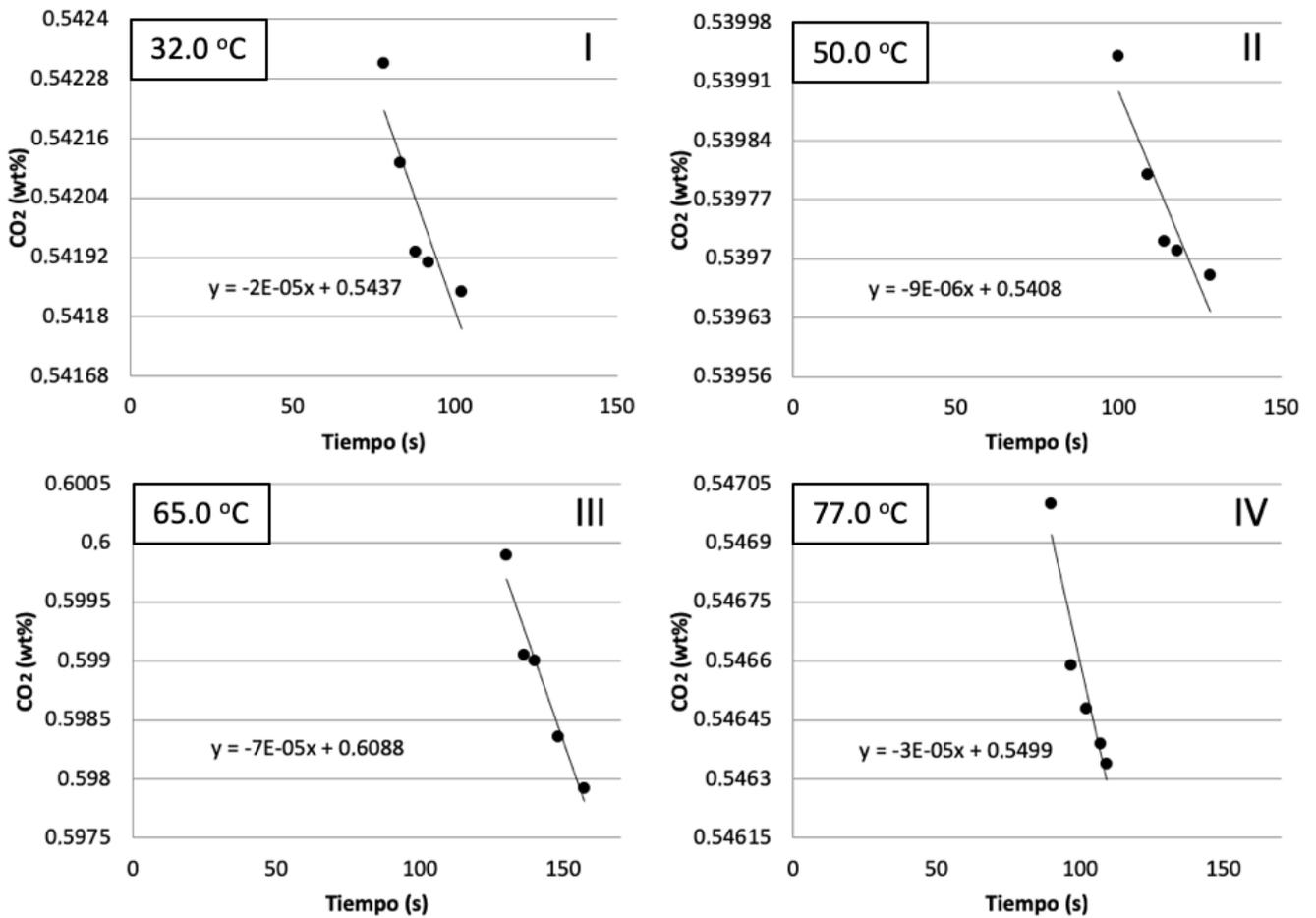


Figura 34. Curvas de desorción de CO₂ para muestras de PMMA V825T. Los parámetros característicos de cada una de ellas se encuentran en la Tabla 7 adjunta.

Como se muestra en la Figura 34, la masa de la muestra va disminuyendo por la pérdida de gas. Realizando un ajuste lineal, se puede conocer la cantidad de gas que tenía la muestra en el instante de la despresurización, $m_f(t=0)$. Precisamente, la masa de la muestra saturada coincide con el valor de la ordenada en el origen de la recta de ajuste.

La cantidad de CO₂ absorbida (Tabla 8) se calculó tal y como se detalla en el apartado 8. Metodología Experimental sección II. Solubilidad.

<i>MUESTRA</i>	T_g (°C)	m_i (g)	$m_f(t=0)$ (g)	CO ₂ (wt%)	Estado ⁴
I	32.0	0.49902	0.54365	8.21	RUBBER
II	50.0	0.52938	0.54083	2.12	GLASS
III	65.0	0.58165	0.60875	4.66	RUBBER
IV	77.0	0.53362	0.54988	3.05	RUBBER

Tabla 8. Datos experimentales de la solubilidad, sistema PMMA V825T – CO₂.

i. Discusión:

Cabe destacar, que esta técnica únicamente se utilizó en este trabajo como verificación de resultados obtenidos a partir del método de visualización directa. De ahí las pocas medidas realizadas; aun así suficientes para comprobar dichos resultados.

Los resultados obtenidos del tanto por ciento de CO₂ a dichas condiciones de temperatura y presión se ajustan correctamente a la ecuación de Arrhenius, como se detalla en el apartado 7. *Técnicas de Caracterización sección II. Medición Sistemática de la Solubilidad*. Debido a que el PMMA presenta una solubilidad de CO₂ muy elevada, la dependencia de la solubilidad con la temperatura de saturación es inversa, por lo que a menos temperatura el polímero matriz absorbe una mayor cantidad de gas que a una temperatura superior. Como se ve en la Tabla 8 y teniendo en cuenta que todas las medidas están a igual presión, el porcentaje de CO₂ absorbido a 32 °C es del 8.21 % mientras que para una temperatura superior, 77 °C, este es del 3.05 %. Y para una temperatura intermedia, 65 °C, el gas supone un porcentaje del 4.66 %. En resumen, la representación temperaturas frente a la cantidad de CO₂ absorbida por el metacrilato dibuja una trayectoria descendente, para el estado *rubber* (Figura 35).

En cuanto al estado *glass*, aunque el PMMA presente una solubilidad elevada de CO₂, ésta es menor en el estado *glass*; la falta de movilidad de las cadenas impide la

⁴ El estado de las muestras, a condiciones dadas, se obtiene de la representación del comportamiento retrógrado del sistema PMMA V825T - CO₂. Este resultado se razona en el siguiente apartado, *Discusión*.

creación del volumen libre necesario para que el metacrilato contenga la cantidad de gas equivalente al estado *rubber* (a igualdad de condiciones), de ahí que el ensayo a 50.0 °C y 4 MPa tenga una cantidad de CO₂ muy por debajo de lo que la tendencia de la ecuación de Arrhenius dicta para el estado *rubber* (Figura 35, *Arriba*).

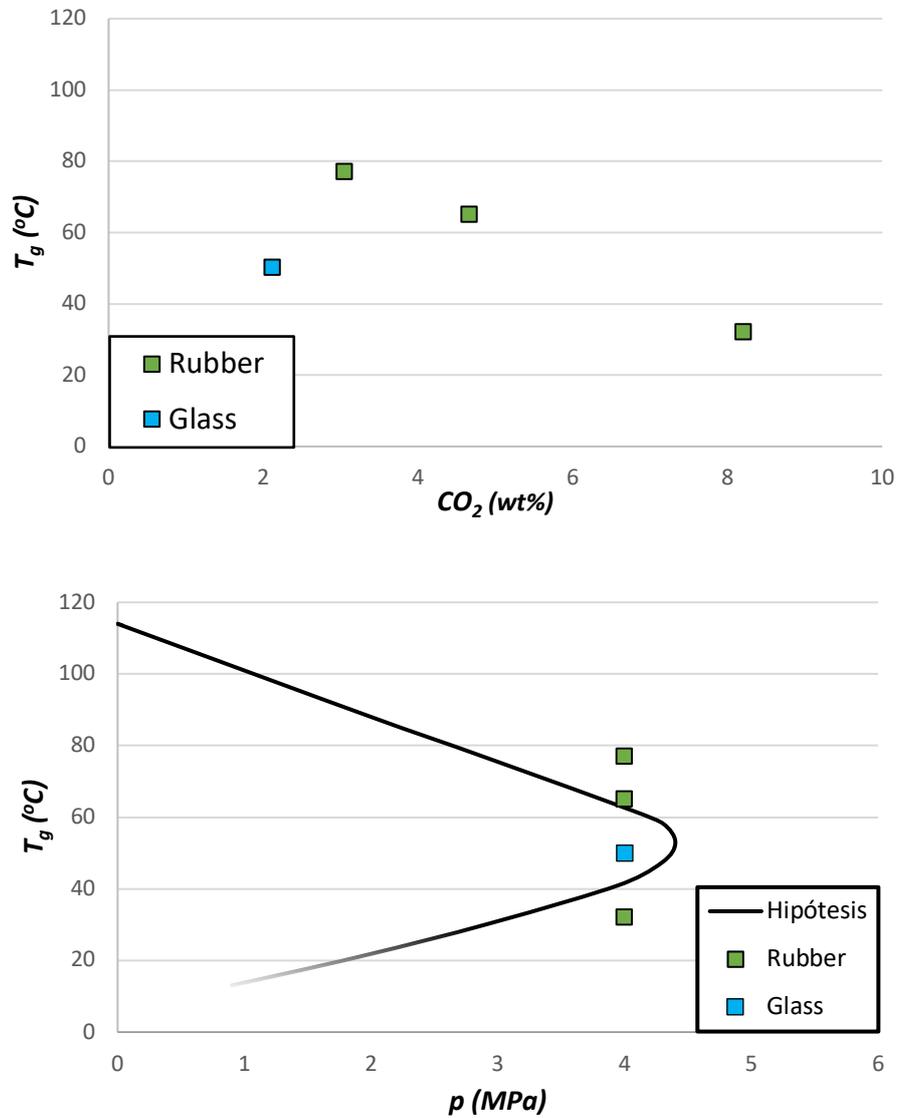


Figura 35. Sistema PMMA V825T - CO₂: *Arriba* - Representación de la T_g frente al porcentaje de CO₂ absorbido a una presión fija de 4 MPa. *Abajo* - Representación de la T_g frente a la presión de CO₂.

10. CONCLUSIONES Y PLAN A FUTURO

En primer lugar, se puede afirmar que se han cumplido los objetivos principales de este trabajo, la caracterización del comportamiento de la T_g en función de la presión de CO₂ para tres grados de PMMA diferente partiendo de un método innovador para la caracterización del proceso de plastificación polimérica, denominado *método óptico de visualización directa* (particularmente, para polímeros con elevada transparencia).

En segundo lugar, la comprobación del anterior párrafo con la medida de la cantidad de CO₂ absorbida para el PMMA V825T ha sido satisfactoria, pues tanto teórica como experimentalmente corroboran los resultados obtenidos.

Tras la aplicación de los modelos citados, podemos concluir que el más acertado es el modelo de Condo-Sanchez; puesto que el modelo de Chow únicamente da una vaga aproximación de la tendencia de la pendiente superior (este modelo es más adecuado para sistemas polímero-gas con un comportamiento T_g - p lineal) y aunque el modelo de Cha-Yoon se aproxima mejor que el modelo de Chow, peca de los mismos inconvenientes que este, pues únicamente da la tendencia de la pendiente superior. Para ser exactos, los sistemas PMMA-CO₂ estudiados se ajustan mejor al Tipo IV dentro de los cuatro comportamientos propuestos en el modelo Condo-Sanchez. Esto incluye un máximo de presión, cuando la temperatura es superior a la temperatura crítica, para la representación T_g - p y la presencia lineal en la relación T_g - w .

Hablando de modelos, el hecho de haber podido estudiar más de un sistema PMMA-CO₂ ha permitido desarrollar un pequeño modelo que predice la disposición de ciertos parámetros de las curvas de T_g - p , como es el caso de las pendientes y el vértice de vitrificación retrógrada. Aun así, los datos son limitados, por lo que sería interesante ampliar esta caracterización a un catálogo mayor de materiales.

Un punto importante, tras conocer la tendencia de T_g - p de los tres PMMA y la relación entre la variación de los valores de sus propiedades, fue la aplicación directa de este

pequeño modelo a datos proporcionados por otros estudios ^{[43],[46]}. Y en una gran cantidad de ellos el resultado no fue demasiado favorecedor, aun así, esto se puede deber a la falta de datos suministrados por los autores (M_w , viscosidad, MFI , etc.), dado que, como se ha hecho hincapié en la sección I. del apartado 9. *Presentación de Resultados*, estos parámetros tienen bastante relevancia en la tendencia del comportamiento retrógrado. También hay que tener en cuenta la diferencia del valor de la densidad entre materiales, pues la variación de la misma modificaría dicha tendencia; este punto no ha sido posible de relacionar, pues los tres materiales a estudio tienen el mismo valor de densidad. Por último, algo que las empresas que fabrican pellets no suelen compartir, son los detalles de ciertos aditivos que son incluidos para favorecer la producción de estos materiales, lo cual dificulta su caracterización. Un ejemplo que muestra como se modifica la tendencia de T_g-p con ciertos aditivos, es el caso del sistema PVC – CO₂ (Figura 9 y Tabla 1) donde se incluye una comparación de los datos experimentales para el PVC puro y el PVC con aditivos (Figura IV); la variación en la tendencia es evidente en un rango relativamente pequeño de temperaturas.

De cara a futuro, como se ha ido indicando en ciertas secciones de este trabajo ha habido una limitación por parte del rango de temperaturas permitido por el autoclave utilizado. Es cierto que debido a condiciones de climatización de la sala de trabajo se pudo reducir la temperatura unos pocos grados por debajo de la temperatura ambiente, acercándonos un poco más a esta región, pero esto no es suficiente para estudiarla. Es por eso, que no se ha podido estudiar la región denominada desconocida (a priori). Sin embargo, en las fechas de finalización de este trabajo el Laboratorio CellMat ha adquirido un sistema de refrigeración mediante un dispositivo *Chiller* a base de agua y etilen glicol, es decir, el futuro es ahora, dado que, a día de hoy, se está empezando a implementar su uso, donde como colofón de este trabajo nos aventuramos a presentar los primeros datos en esta inédita región (Figura 36).

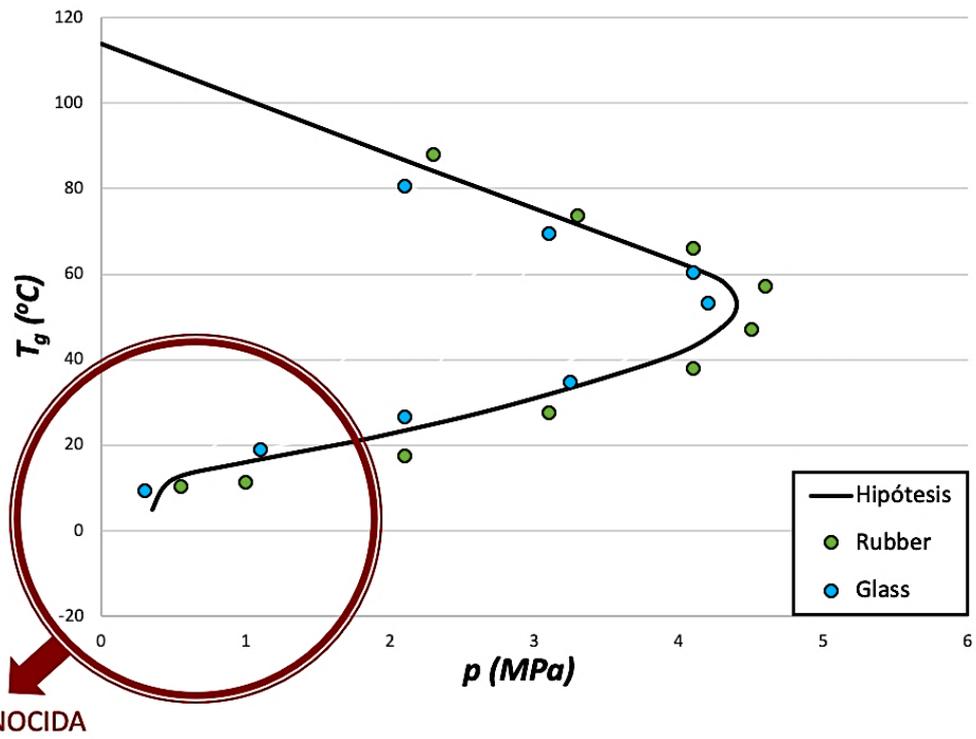


Figura 36. Representación de la T_g frente a la presión del sistema PMMA V825T - CO₂.

11. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Flory, P. J. Principles of Polymer Chemistry. *Cornell Univ. Press.* **1953**
- [2] Young, R. J. and P.A., L. Introduction to Polymers. *Chapman and Hall.* **1981**, 2, 443.
- [3] Ward, I. M. Structure and Properties of Oriented Polymers. *Appl. Sci. Pub.* **1975**
- [4] Astarita, G. Thermodynamics. **1989**, 444.
- [5] Kirste, R. G. , Kruse, W. A. , and Ibel, K. Determination of the conformation of polymers in the amorphous solid state and in concentrated solution by neutron diffraction. *Polymer (Guildf).* **1975**, 16, 120–124.
- [6] Pinto, J. , Notario, B. , Verdejo, R. , Dumon, M. , Costeux, S. , and Rodriguez-Perez, M. A. Molecular confinement of solid and gaseous phases of self-standing bulk nanoporous polymers inducing enhanced and unexpected physical properties. *Polymer (Guildf).* **2017**, 113, 27–33.
- [7] Jerzy Zarzycki. Glasses and the Vitreous State. *Cambridge Solid State Sci. Ser.* **1991**, 9, 505.
- [8] Sturm, K. G. Microscopic-Phenomenological Model of Glass Transition I . Foundations of the model. *Priv. Res.* **2017**
- [9] Elias, H. G. Macromolecules. Structure and Properties. *Plenum Press.* **1984**
- [10] Fox, T. G. and Flory, P. J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight. *J. Appl. Phys.* **1950**, 21, 581–591.
- [11] Fox, T. G. and Loshaek, S. Influence of molecular weight and degree of crosslinking on the specific volume and glass temperature of polymers. *J. Polym. Sci.* **1955**, 15, 371–390.
- [12] Eaves, D. Handbook of Polymer Foams. *Rapra Technol. Limited, United Kingdom* **2004**
- [13] Shimbo, M. , Higashitani, I. , and Miyano, Y. Mechanism of strength improvement of foamed plastics having fine cell. *J. Cell. Plast.* **2007**, 43, 157–167.
- [14] Notario, B. , Pinto, J. , and Rodriguez-Perez, M. A. Nanoporous polymeric materials: A new class of materials with enhanced properties. *Prog. Mater. Sci.* **2016**, 78–79, 93–139.

- [15] Notario, B. , Pinto, J. , Solorzano, E. , Saja, J. A. De , Dumon, M. , and Rodríguez-Pérez, M. A. Experimental validation of the Knudsen effect in nanocellular polymeric foams. *Polymer (Guildf)*. **2015**, 56, 57–67.
- [16] Notario, B. , Pinto, J. , and Rodríguez-Pérez, M. A. Towards a new generation of polymeric foams: PMMA nanocellular foams with enhanced physical properties. *Polymer (Guildf)*. **2015**, 63, 116–126.
- [17] Cheng, L.-P. , Dwan, A.-H. , and Cryte, C. C. Membrane Formation by Isothermal Precipitation in of Membrane Morphology I. Description of Membrane Morphology. **1995**, 33, 211.
- [18] Cheong, S. , Rachkov, A. E. , Park, J.-K. , Yano, K. , and Karube, I. Synthesis and Binding Properties of a Noncovalent. *J. Polym. Sci.* **1997**, 36, 1725–1732.
- [19] Mittal, V. Polymer Nanocomposite Foams. *CRC Press*. **2013**, 1, 264.
- [20] Chiou, J. S. , Barlow, J. W. , and Paul, D. R. Plasticization of glassy polymers by CO₂. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30, 2633–2642.
- [21] Science, M. , Chan, A. H. , Koros, W. J. , and Paul, D. R. Analysis of Hydrocarbon Gas Sorption and Transport. *Langmuir* **1978**, 3, 117–130.
- [22] Koros, W. J. , Smith, G. N. , and Stannett, V. High-pressure sorption of carbon dioxide in solvent-cast poly(methyl methacrylate) and poly(ethyl methacrylate) films. *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, 26, 159–170.
- [23] Hojo, H. and Findley, W. N. Effect of gas diffusion on creep behavior of polycarbonate. *Polym. Eng. Sci.* **1973**, 13, 255–265.
- [24] Wissinger, R. G. and Paulaitis, M. E. Glass transitions in polymer / CO₂ mixtures at elevated pressures. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1991**, 29, 631–633.
- [25] Kwag, C. , Manke, C. W. , and Gulari, E. Rheology of molten polystyrene with dissolved supercritical and near-critical gases. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1999**, 37, 2771–2781.
- [26] Mi, Y. , Zhou, S. , and Stern, S. A. Representation of Gas Solubility in Glassy Polymers by a Concentration-Temperature Superposition Principle. *Macromolecules* **1991**, 24, 2361–2367.
- [27] Goel, S. K. and Beckman, E. J. Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. I: Effect of pressure and temperature on nucleation. *Polym. Eng. Sci.* **1994**, 34, 1137–1147.

- [28] Handa, Y. P. , Zhang, Z. , and Wong, B. Solubility, diffusivity, and retrograde vitrification in PMMA-CO₂, and development of sub-micron cellular structures. *Cell. Polym.* **2001**, 20, 1–16.
- [29] Zhang, Z. and Handa, Y. P. An in situ study of plasticization of polymers by high-pressure gases. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1998**, 36, 977–982.
- [30] O’Neill, M. L. and Handa, Y. P. Assignment of the Glass Transition, ASTM STP 1249. *R. J. Seyler, Ed., Am. Soc. Test. Mater. Philadelphia* **1994**
- [31] Banerjee, T. PhD Dissertation, University of Cincinnati. **1997**
- [32] Nawaby, A. V. , Handa, Y. P. , Liao, X. , Yoshitaka, Y. , and Tomohiro, M. Polymer–CO₂ systems exhibiting retrograde behavior and formation of nanofoams. *Polym. Int.* **2007**, 56, 67–73.
- [33] Condo, P. D. and Johnston, K. P. Retrograde Vitrification of Polymers With Compressed Fluid Diluents: Experimental Confirmation. *Macromolecules* **1992**, 25, 6730–6732.
- [34] Condo, P. D. , Sanchez, I. C. , Panayiotou, C. G. , and Johnston, K. P. Glass Transition Behavior Including Retrograde Vitrification of Polymers with Compressed Fluid Diluents. *Macromolecules* **1992**, 25, 6119–6127.
- [35] Handa, Y. P. and Zhang, Z. Inventors; no assignee; *US5,955,511*, **1999**
- [36] Pinto, J. , Solórzano, E. , Rodriguez-Perez, M. A. , and Saja, J. A. De Characterization of the cellular structure based on user-interactive image analysis procedures. *J. Cell. Plast.* **2013**, 49, 555–575.
- [37] Abràmoff, M. D. , Magalhães, P. J. , and Ram, S. J. Image Processing with ImageJ Second Edition. *Biophotonics Int.* **2004**, 11, 36–42.
- [38] E. Pungor, G. H. A Practical Guide to Instrumental Analysis. **1994**, 1, 288.
- [39] Wilfried, W. Model calculation of the temperature dependence of small molecule diffusion in high polymers. *J. Phys. Chem.* **1968**, 63, 1080–1085.
- [40] Feynman, R. P. The Feynman Lectures on Physics, Vol. I. **1964**, 2, 560.
- [41] Cariou, J. M. , Dugas, J. , Martin, L. , and Michel, P. Refractive-index variations with temperature of PMMA and polycarbonate. *Appl. Opt.* **2009**, 25, 334.
- [42] Waxler, R. M. , Horowitz, D. , and Feldman, A. Optical and physical parameters of Plexiglas 55 and Lexan. *Appl. Opt.* **1979**, 18, 101.
- [43] Chow, S. Molecular Interpretation. *Am. Chem. Soc.* **1980**, 364, 362–364.

- [44] DiMarzio, E. A. and Gibbs, J. H. Molecular interpretation of glass temperature depression by plasticizers. *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* **2003**, 1, 1417–1428.
- [45] Gibbs, J. H. and DiMarzio, E. A. Nature of the Glass Transition and the Glassy State. *Polymer (Guildf)*. **1958**, 28, 373–383.
- [46] Yoon, J. D. and Cha, S. W. Change of glass transition temperature of polymers containing gas. *Polym. Test.* **2001**, 20, 287–293.
- [47] Li, R. , Zeng, D. , Liu, Q. , Jiang, Z. , and Fang, T. Glass Transition Temperature in Microcellular Foaming Process with Supercritical Carbon Dioxide: A Review. *Polym. - Plast. Technol. Eng.* **2015**, 54, 119–127.
- [48] Boyer, S. A. E. and Grolier, J.-P. E. Modification of the glass transitions of polymers by high-pressure gas solubility. *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77, 593–603.
- [49] Gendron, R. , Daigneault, L. E. , and Caron, L. M. Rheological Behavior of Mixtures of Polystyrene with HCFC 142b and HFC 134a. *J. Cell. Plast.* **1999**, 35, 221–246.
- [50] Panayiotou, C. G. Lattice-Fluid Theory of Polymer Solutions Constantinos. *Am. Chem. Soc.* **1987**, 20, 861–871.
- [51] Wang, W.-C. V. , Kramer, E. J. , and Sachse, W. H. Effects of high-pressure CO₂ on the glass transition temperature and mechanical properties of polystyrene. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1982**, 20, 1371–1384.
- [52] Handa, Y. P. and Zhang, Z. A New Technique for Measuring Retrograde Vittrification in Polymer – Gas Systems and for Making Ultramicrocellular. **1999**, 11–13.
- [53] Dutriez, C. , Satoh, K. , Kamigaito, M. , and Yokoyama, H. Nanocellular foaming of fluorine containing block copolymers in carbon dioxide: The role of glass transition in carbon dioxide. *RSC Adv.* **2012**, 2, 2821–2827.
- [54] Costeux, S. CO₂-Blown Nanocellular Foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132
- [55] Goel, S. K. and Beckman, E. J. Nucleation and growth in microcellular materials: Supercritical CO₂ as foaming agent. *AIChE J.* **1995**, 41, 357–367.
- [56] Crank, J. The Mathematics of Diffusion. *Clarendon Press - Oxford* **1975**, 441.