



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Departamento de física de la materia
condensada, cristalografía y mineralogía



CellMat Laboratory

Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

**Fabricación y caracterización de espumas
poliméricas en base polimetilmetacrilato
(PMMA): del rango micro al nanométrico.**

Autor: Andrés Martín Cid

Tutor: Miguel Ángel Rodríguez-Pérez

Co-Tutora: Belén Notario Collado

Tabla de contenido

1. Resumen/ Abstract.....	4
2. Introducción y objetivos.....	5
Bibliografía.....	6
3. Revisión de conceptos.....	7
3.1. Materiales celulares.....	7
3.2. Proceso de espumado por disolución de gas.....	10
3.3. Solubilidad y coeficiente de difusión.....	12
3.3.1. Límite de solubilidad.....	12
3.3.2. Coeficiente de difusión.....	13
3.4. Teoría de nucleación homogénea.....	13
3.5. Modelo de generación de pieles.....	14
3.6. Bibliografía.....	16
4. Técnicas de fabricación y caracterización en los materiales.....	18
4.1. Material.....	18
4.2. Preparación de las muestras.....	18
4.3. Producción de las espumas.....	19
4.4. Técnicas de caracterización.....	23
4.4.1. Densidad.....	23
4.4.2. Espesor de piel.....	25
4.4.3. Solubilidad.....	26
4.4.4. Estructura celular.....	26
4.4.5. Espesor de pared celular.....	27
4.4.6. Dureza.....	28
4.4.7. Temperatura de transición vítrea.....	28
4.5. Bibliografía.....	29
5. Resultados y discusiones.....	30
5.1. Solubilidad.....	30
5.2. Densidad.....	31
5.2.1. Método de Arquímedes o de desplazamiento de agua.....	31
5.2.2. Perfil de densidad.....	32
5.3. Espesor de piel.....	35
5.4. Estructura celular.....	36
5.5. Propiedades físicas.....	40
5.5.1. Dureza.....	40

5.5.2.	Temperatura de transición vítrea.....	41
5.6.	Bibliografía.....	44
6.	Conclusiones.....	45
7.	Lista de figuras y tablas.....	47
7.1.	Lista de figuras.....	47
7.2.	Lista de tablas.....	48

1. Resumen/ Abstract.

Este estudio está enfocado en la producción de espumas microcelulares y nanocelulares a partir de polimetilmetacrilato (PMMA) puro y en el análisis de la estructura y de algunas propiedades físicas de las espumas fabricadas. Estos materiales celulares han sido producidos mediante el proceso de *solid state foaming* utilizando CO₂ como agente espumante físico.

Con este propósito, se han producido varias espumas microcelulares y nanocelulares utilizando diferentes presiones entre 10-30 MPa a temperatura ambiente y se caracterizaron varias propiedades físicas. En particular, se midieron la temperatura de transición vítrea y la dureza Shore.

Se ha encontrado una clara reducción del tamaño de celda con el aumento de la presión haciendo posible la obtención de espumas de PMMA microcelulares y nanocelulares. Además, se ha obtenido una clara diferencia en los resultados experimentales de la temperatura de transición vítrea entre las espumas con celdas en el rango microcelular y el nanocelular.

This study is focused both on the production of microcellular and nanocellular foams from neat poly(methyl methacrylate) (PMMA) and on the analysis of the structure and some physical properties of the foams manufactured. These cellular materials have been produced by the solid state foaming process using CO₂ as physical foaming agent.

For this purpose, several microcellular and nanocellular foams have been produced at different pressures between 10-30 MPa and at room temperature and several physical properties have been characterized. In particular, the glass transition temperature and Shore hardness have been measured.

It has been found a clear reduction of the cell size with pressure being able of obtaining both microcellular and nanocellular PMMA foams. In addition, it has been obtained a clear gap in the glass transition temperature experimental results between foams with cells sizes in the microcellular and the nanocellular range.

2. Introducción y objetivos.

La sociedad actual demanda materiales ligeros con propiedades diseñadas a medida para cada aplicación. Los materiales celulares, debido a la reducción de peso, materia prima y costes y a las excelentes propiedades (diseñadas a medida) que se pueden lograr con su uso, tienen un gran presente y un futuro muy prometedor en sectores tecnológicos importantes como son la automoción, la aeronáutica, el sector ferroviario, energías renovables, el sector náutico, etc. A pesar de esto, existe todavía en la actualidad una carencia importante de conocimientos en diversos aspectos de la ciencia y tecnología de estos materiales, que está limitando la obtención y el desarrollo de nuevos y mejores productos.

Un tema de gran actualidad en la investigación en el campo de los materiales celulares, pasa por el desarrollo de espumas poliméricas con tamaños de celdas en el rango nanométrico. Si en los años 80 se propuso pasar de tamaños de celda del orden de las 300 micras a tamaños celulares por debajo de las 50 micras (microceldas), el siguiente paso será reducir los tamaños de celda por debajo de la micra, dando lugar a los denominados materiales sub-microcelulares y nanocelulares con tamaños de celda del orden de unas centenas de nanómetros [1].

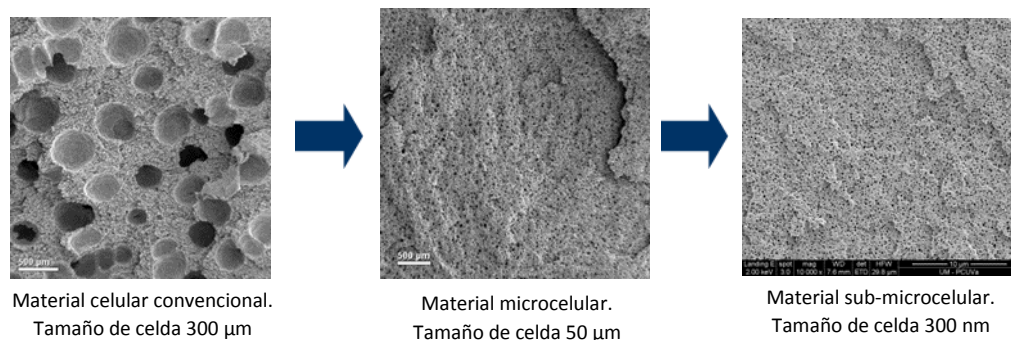


Figura 2.1.- Sucesivas reducciones del tamaño de celda, desde el material convencional al sub-micrométrico. Los tres materiales, fabricados en el Laboratorio CellMat de la UVa, tienen la misma densidad relativa de 0.5.

Desde el punto de vista de sus potenciales propiedades, estos materiales son muy prometedores. Por un lado, se espera una mejora de las propiedades mecánicas (aumento de la resistencia al impacto, a la fatiga, tenacidad, dureza, etc) frente a los materiales celulares convencionales y microcelulares, debido a la reducción del tamaño de celda y a una estructura celular más homogénea. Así mismo, habría que sumar la transparencia de estos productos cuando se fabrican a partir de materiales amorfos y cuando los tamaños de celda están por debajo de los 50 nm y la reducción de la conductividad térmica por la baja contribución del término de conducción a través de la fase gaseosa (efecto Knudsen) [1-4].

Por tanto con estos materiales pueden lograrse una mejora de otras propiedades o incluso la aparición de nuevas propiedades que no se corresponden tan solo a una simple extensión de las propiedades alcanzadas con materiales microcelulares, sino a nuevos efectos producidos por la dimensión celular en el rango nanométrico.

Teniendo en cuenta todo esto, el principal objetivo de este trabajo es estudiar cómo se puede reducir el tamaño de la celda hasta el nivel nanométrico mediante la variación de la presión de saturación en espumas poliméricas de

polimetilmetacrilato (PMMA). Dichas espumas se han obtenido mediante el proceso espumado de disolución de gas utilizando CO₂ como agente de espumado físico. Así mismo, los otros objetivos del trabajo son establecer correlaciones entre los parámetros que controlan el proceso de fabricación y la estructura de los materiales, y la caracterización de algunas propiedades físicas de estas espumas con el fin de analizar una posible transición de la escala micrométrica a la nanométrica.

Bibliografía

- [1]. D. Eaves. Handbook of Polymer Foams. Rapra Technology, United Kingdom, (2004).
- [2]. J.A. Reglero-Ruiz, M. Dumon, J. Pinto, M.A. Rodriguez-Perez, Macromolecular Materials and Engineering, 03/2011; 296(8): 752-759.
- [3]. D. Lehmus, M. Busse, A. Herrmann, K. Kayvantash. Structural Materials and Processes in Transportation, Wiley-VCH, Alemania (2013)
- [4]. J. Pinto, E. Solorzano, M. Dumon. Thermal conductivity transition between microcellular and nanocellular polymeric foams: experimental validation of the Knudsen effect, 10th International Conference on Foams and Foams Technology, FOAMS 2012, Barcelona, Spain, September 2012.

3. Revisión de conceptos.

3.1. Materiales celulares.

Un material celular polimérico consiste en una estructura de dos fases: una fase sólida continua y una fase gaseosa que puede ser continua o discontinua [1].

Dentro de los materiales celulares se pueden encontrar materiales con una estructura regular y materiales con una estructura estocástica (*Figura 3.1*).

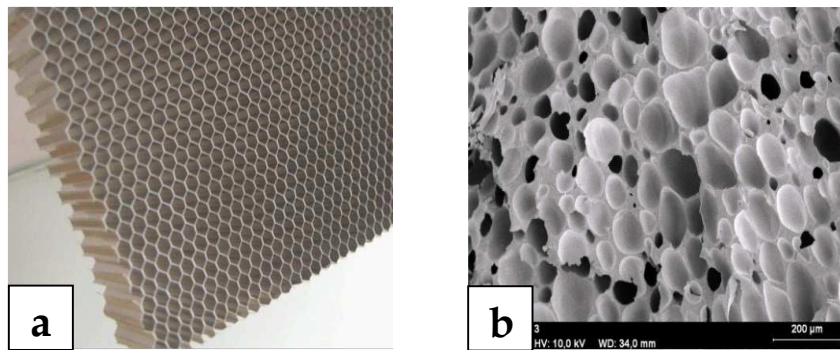


Figura 3.1.- a) Material con estructura regular. b) Material con estructura estocástica.

En segundo lugar se puede hacer una clasificación de los materiales celulares teniendo en cuenta su estructura. Se puede distinguir entre materiales celulares de celda abierta y materiales celulares de celda cerrada (*Figura 3.2*). En el caso de los materiales de celda abierta (*Figura 3.2a*), éstas están interconectadas, formando la fase gaseosa un continuo. En cambio, en los de celda cerrada (*Figura 3.2b*), el gas está contenido dentro de las celdas sin ninguna continuidad, sólo la fase sólida forma un continuo [1, 2]. También pueden darse situaciones intermedias, donde coexisten ambos tipos de celdas (*Figura 3.2c*), generalmente debido a fracturas de las paredes celulares producidas en materiales celulares de celdas cerradas, adquiriendo, por tanto, cierto grado de fracción de celdas abiertas.

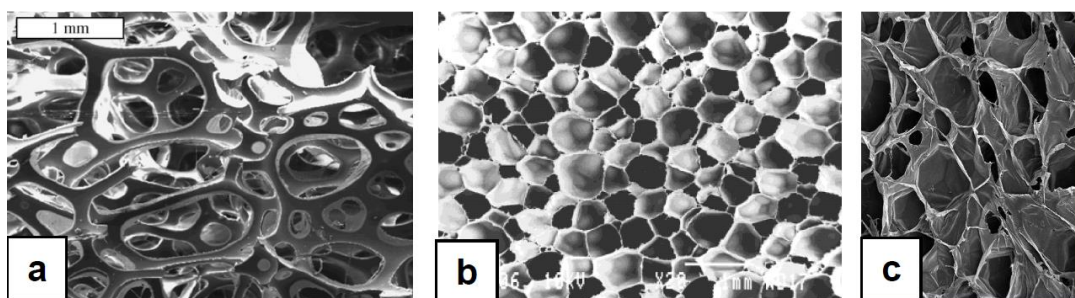


Figura 3.2.- a) Estructura celular de celda abierta. b) Estructura celular de celda cerrada. c) Estructura celular de celda parcialmente abierta.

Se puede efectuar una tercera clasificación de los materiales celulares teniendo en cuenta su densidad [1, 3]. La densidad es un parámetro fundamental ya que va a determinar tanto las propiedades como el campo de aplicación de los materiales celulares.

Normalmente se trabaja con la densidad relativa [1, 3]:

$$\rho_{Relativa} = \frac{\rho_{material-celular}}{\rho_{sólido}} \quad (3.1)$$

Donde $\rho_{material-celular}$ es la densidad del material celular y $\rho_{sólido}$ es la densidad del material sólido de partida.

También se puede trabajar con el grado de expansión, que se define como el inverso de la densidad relativa [1, 3]:

$$ER = \frac{1}{\rho_{relativa}} = \frac{\rho_{sólido}}{\rho_{material-celular}} \quad (3.2)$$

Atendiendo a esto, se puede hablar de materiales celulares de alta densidad ($\rho_{Relativa} > 0.6$), de materiales celulares de media densidad ($0.3 < \rho_{Relativa} < 0.6$) y de materiales celulares de baja densidad ($\rho_{Relativa} < 0.3$) [3].

Existe una gran dependencia de las propiedades de los materiales celulares con su densidad. Cualquier propiedad de un material celular se puede estimar teniendo en cuenta las relaciones de escala [1, 4, 5]. Éstas son una serie de ecuaciones empíricas que relacionan una cierta propiedad del material sólido con la propiedad que tendría el material celular, teniendo en cuenta tanto la densidad del sólido como la densidad del material celular:

$$P_{material-celular} = C \cdot P_{sólido} \cdot \left(\frac{\rho_{material-celular}}{\rho_{sólido}} \right)^n \quad (3.3)$$

Donde C suele tomar valores cercanos a la unidad y n varía entre n=1 y n=2, dependiendo de la estructura celular de la espuma y de la propiedad bajo estudio. Ambos se determinan experimentalmente. Si se quiere una reducción de propiedades lo menor posible al variar la densidad, hay que conseguir generar estructuras celulares que den lugar a valores de n cercanos a uno [1, 5, 6].

Por último, en el caso de materiales celulares poliméricos, se puede hacer una clasificación de los materiales celulares teniendo en cuenta el tipo de matriz polimérica o polímero base empleado [7, 8]. El polímero puede ser de tres tipos:

- **Elastómeros:** Estos materiales se pueden someter a grandes deformaciones sin que se produzca su ruptura y además tienen la capacidad de recuperar espontáneamente la forma original una vez cesa la fuerza origen de la deformación. Ejemplos de estos materiales son el polibutadieno, el caucho natural, EPDM, etc.
- **Termoestables:** Estos materiales una vez sometidos a un proceso de curado donde se produce el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas no se pueden llevar al estado de fusión. Ejemplos de materiales termoestables son el poliuretano y las resinas epoxi.
- **Termoplásticos:** Son polímeros lineales o ramificados que pueden reblandecerse mediante la aplicación de calor. Se caracterizan por no

crystalizar totalmente cuando se enfrían desde su estado fundido. Ejemplos de materiales termoplásticos son el polietileno, el polipropileno, poliestireno, policloruro de vinilo (PVC), polimetilmetacrilato (PMMA), etc. Muchos de estos materiales tienen carácter semicristalino, es decir, están constituidos por dos fases: una amorfa, caracterizada por no presentar orden atómico a largo alcance y otra cristalina, que presenta dicha ordenación.

Desde el punto de vista técnico los materiales celulares amplían el rango de propiedades que podemos encontrar para los materiales que sirven de base [1] (Figura 3.3).

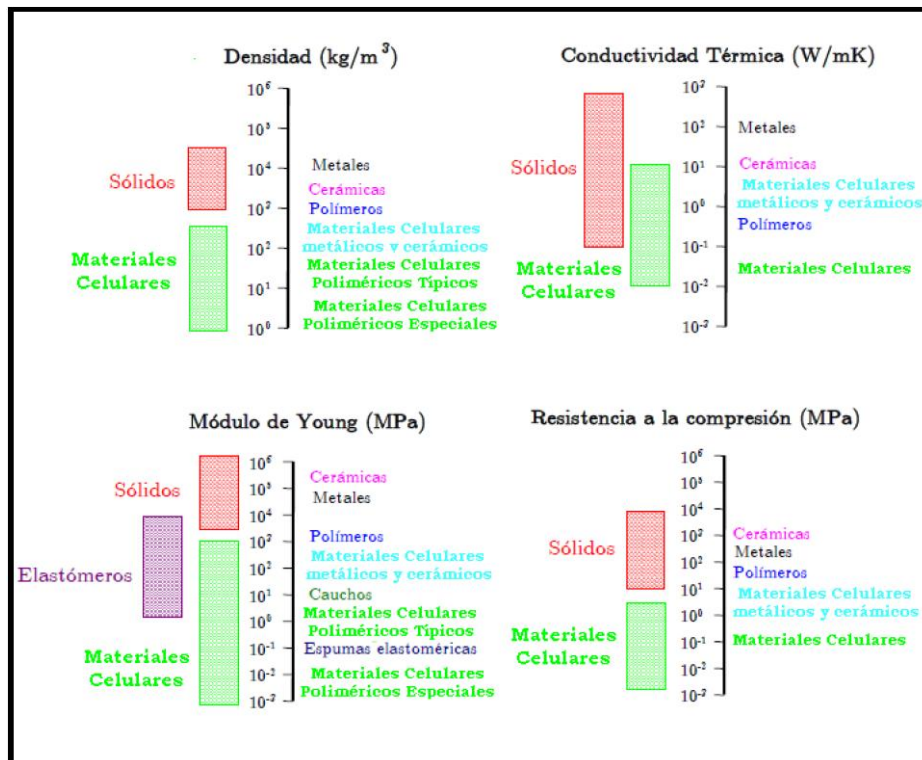


Figura 3.3.- Comparativa entre valores típicos de la densidad, el módulo de elasticidad, la conductividad térmica y la resistencia a la compresión, correspondientes a metales, polímeros, cerámicas y sólidos celulares con distintas matrices, poliméricas, metálicas y cerámicas

Desde el comienzo de su comercialización en los años 50, y debido al gran interés generado por este tipo de materiales, se ha dedicado una cantidad considerable de esfuerzo a obtener materiales con propiedades adaptadas a cada tipo de aplicación. Así, hoy en día, se habla de “diseño de materiales a la carta”, de modo que se intenta conseguir materiales celulares lo más eficientes posibles en función de los requerimientos que éste deba cumplir.

Las propiedades de un material celular dependen en gran medida de su densidad, pero también de su estructura celular y de las propiedades de la matriz polimérica [1, 3, 6, 9, 10]. De ahí que el diseño de los materiales celulares a la carta, pase por la optimización de los materiales a todos esos niveles.

Todas estas razones mencionadas hacen que este tipo de materiales sean adecuados para cumplir con las necesidades de diversas aplicaciones en sectores tales como la automoción, la aeronáutica, el sector ferroviario y el náutico.

3.2. Proceso de espumado por disolución de gas.

En la actualidad existe una amplia variedad de procesos de obtención de materiales celulares poliméricos. Entre los más utilizados cabe destacar la extrusión, el modelo por compresión, el modelo por compresión mejorado, el modelo por inyección y el espumado por lotes basado en disolución de gas. De hecho, muchas de las técnicas habituales de transformación de plásticos se pueden utilizar también para producir materiales espumados si bien, suele ser necesario realizar algunas transformaciones de la maquinaria y por supuesto, añadir un agente espumante [3,6].

A la hora de fabricar un material celular polimérico, hay que tener en cuenta que la elección del proceso lleva implícita la elección de un tipo de agente espumante. Un agente espumante se puede definir como aquella sustancia que genera una estructura celular en el material [6]. La clasificación más común de los tipos de agentes espumantes se hace en base al mecanismo mediante el cual liberan el gas, así pueden clasificarse en agentes espumantes químicos o agentes espumantes físicos [3]:

- a) **Agentes espumantes químicos:** estos compuestos son aditivos que cuando se calientan por encima de una determinada temperatura (temperatura de descomposición) se descomponen dando lugar a un gas. Otra forma de espumado químico, es a través de la interacción entre dos reactivos (espumas de poliuretano) [11].
- b) **Agentes espumantes físicos:** son gases inertes como el CO₂ o el N₂ que se disuelven en el polímero cuando este está reblandecido mediante la aplicación de una alta presión, formándose la estructura celular al reducir dicha presión. También se utilizan líquidos de bajos puntos de ebullición como por ejemplo clorofluorocarbonos, metileno, cloruro de metileno, pentano e isobutano, que dan lugar a la estructura celular cuando se los somete a temperaturas por encima de sus puntos de ebullición.

En este trabajo el agente espumante utilizado es de tipo físico, siendo específicamente CO₂ en estado supercrítico. Un material está en estado de fluido supercrítico cuando se encuentra a una temperatura y una presión que exceden su punto crítico, que en el caso del CO₂ es de 31 °C y 7.38 MPa. En el estado supercrítico, un material se hace denso como un líquido, pero manteniendo la habilidad de fluir casi sin viscosidad ni tensión superficial tal y como se comporta un gas. Esto hace que su solubilidad en el polímero aumente significativamente disminuyendo la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero en el que se disuelve el gas [6].

En este estudio los materiales celulares se van a fabricar mediante el proceso de espumado por disolución de gases. Dicho proceso, está constituido por varias etapas (Figura 3.4):

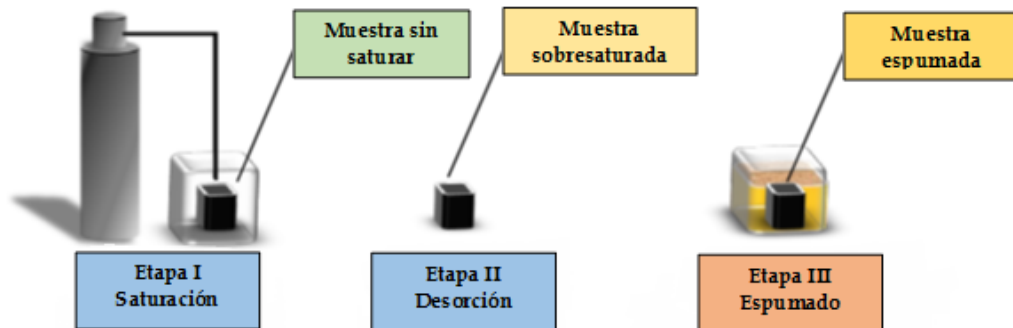


Figura 3.4.- Esquema del proceso de espumado por disolución de gas.

- Etapa I. Etapa de saturación: las muestras se introducen en el autoclave bajo unas condiciones de presión y temperatura controladas. Durante esta etapa el gas se difunde en el polímero ocupando el espacio libre que existe entre las cadenas poliméricas [12, 13]. Para estar seguros de que la muestra está completamente saturada (es decir, ha absorbido el máximo gas posible a la temperatura y presión fijadas), la duración de esta etapa se fija en 24 horas en este estudio.
- Etapa II. Etapa de desorción: el gas se libera mediante una despresurización de la cámara donde se encuentran las muestras, entrando las mismas en un estado de sobresaturación. El polímero empieza a perder el exceso de gas que tiene, ya sea por difusión al exterior o por formación de núcleos para la formación de celdas [14, 15].
- Etapa III. Etapa de espumado: Cuando la muestra sobresaturada alcanza una temperatura superior o cercana a su temperatura de transición vítrea (T_g) los núcleos formados previamente pueden crecer formando celdas. El crecimiento de celdas está promovido por la diferencia de presión que existe entre el gas dentro de las muestras y la presión externa. Como consecuencia del aumento de tamaño de las celdas la muestra presenta un aumento de volumen y, por tanto, una reducción de su densidad. El tamaño final de las celdas está controlado por la magnitud de la presión dentro de las muestras, y por las propiedades viscoelásticas de la matriz polimérica a la temperatura de espumado.

El efecto de plastificación del CO_2 en polímeros amorfos hace que disminuya el valor efectivo de la temperatura de transición vítrea ($T_{g,ef}$) [16-18]. La relación entre esta temperatura de transición vítrea efectiva y la temperatura de la etapa de saturación hace que se diferencien dos tipos de procesos.

- De una etapa o *batch foaming*: cuando la temperatura de la etapa de saturación es mayor que la temperatura de transición vítrea efectiva, el espumado se produce durante la despresurización, siendo este desencadenado por la diferencia de presión. En este proceso la etapa de desorción desaparece, luego los procesos de nucleación y crecimiento de celdas ocurren uno inmediatamente después del otro.
- De dos etapas o *solid state foaming*: La temperatura de la etapa de saturación es menor que la temperatura de transición vítrea efectiva del polímero, el proceso de espumado tiene que ser iniciado por una segunda etapa calentando la muestra por encima de su $T_{g,ef}$.

3.3. Solubilidad y coeficiente de difusión.

Dos conceptos importantes en los procesos de espumado por disolución de gases son el límite de solubilidad y el coeficiente de difusión. Se explica brevemente a continuación cómo se pueden determinar estas características.

3.3.1. Límite de solubilidad.

El límite de solubilidad de un gas en un polímero está definido como la cantidad máxima de gas que este puede absorber a una presión y temperatura dadas, quedando el polímero saturado, es decir, en equilibrio con el gas en el exterior. Este valor puede expresarse como fracción en masa, fracción molar, molalidad, etc.

Es posible determinar el límite de solubilidad de CO_2 a una presión y temperatura determinadas en las muestras a partir del análisis de la desorción de este tras el paso del material por el autoclave. La desorción inicial del CO_2 de la muestra es lineal con el tiempo y a partir de la intercepción con el eje de abscisas se obtiene la cantidad de CO_2 absorbida por la muestra en saturación [19] (ver Figura 3.5).

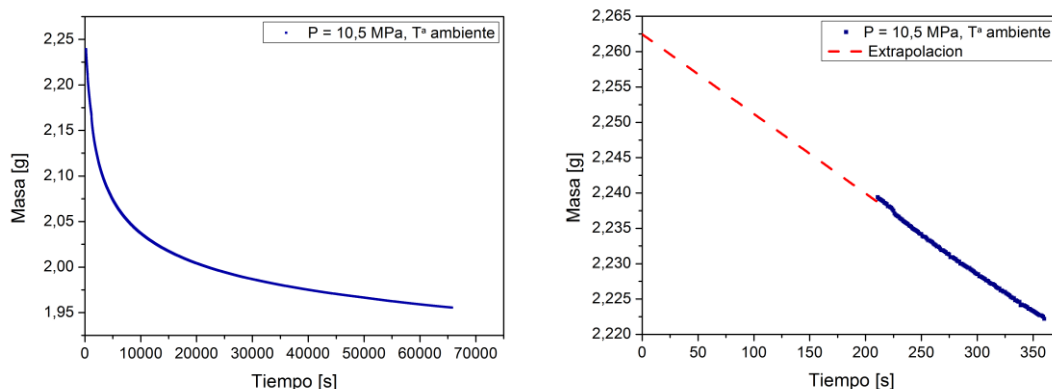


Figura 3.5.- Gráfica de desorción (izquierda) y la zona inicial lineal de esta (derecha) para una presión de saturación de 10.5 MPa y temperatura ambiente.

En el caso representado en la *Figura 3.5* la masa extrapolada a tiempo 0 es de 2.2624 g, teniendo en cuenta la masa de la muestra sin espumar de este ensayo, 1.8303 g, obtenemos que la fracción en masa absorbida de CO₂ es de un 23.6%.

3.3.2. Coeficiente de difusión.

La difusividad del dióxido de carbono en las muestras de PMMA se puede determinar a partir de la ecuación de Fick para una lámina plana (*Ecuación 3.4*).

$$M(t)/M(\infty) = 4(Dt/\pi l^2)^{1/2} \quad (3.4)$$

Y usando los datos de la pérdida de masa con el tiempo $M(t)$. En esta ecuación $M(\infty)$ es la cantidad máxima de CO₂ absorbida (límite de solubilidad), D es la difusividad del CO₂ en la muestra, y l es el espesor de la muestra. A partir de la pendiente del cociente de las masas con respecto a $t^{1/2}/l$ se puede obtener el valor de la difusividad [19].

3.4. Teoría de nucleación homogénea.

La nucleación es el fenómeno físico en el cual una nueva fase estable es generada en un sistema en una fase metaestable. La nucleación homogénea está basada en fluctuaciones térmicas e interacciones intermoleculares

Cuando un polímero saturado con gas en unas ciertas condiciones de presión y temperatura es sometido a un cambio brusco de éstas, se produce una reducción de la solubilidad del gas en el polímero, haciendo que pase a un estado sobresaturado que induce una segregación de las fases del gas y una nueva disposición de éste en celdas que tenderán a reducir la energía libre del sistema. Tras el proceso de nucleación, cada núcleo debe superar una barrera de energía para convertirse en una celda (barrera de la energía libre de Gibbs, ΔG). El ratio al que las celdas nuclean de forma homogénea (N_0) viene dado por la ecuación 3.5 [15].

$$N_0 = C_0 f_0 \exp(-\Delta G_{hom}^*/kT) \quad (3.5)$$

Donde C_0 es la cantidad de moléculas de gas en el polímero por centímetro cúbico, f_0 es el factor de frecuencia de las moléculas de gas uniéndose al núcleo en s⁻¹, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura en Kelvin, y ΔG_{hom}^* es la barrera de la energía libre de Gibbs para la nucleación homogénea que viene dada por la ecuación 3.6.

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16\pi\gamma_{bp}^3}{3\Delta P^2} \quad (3.6)$$

Donde ΔP es la diferencia de presión entre la burbuja y el polímero y γ_{bp} es la tensión superficial del polímero en presencia de CO₂.

3.5. Modelo de generación de pieles.

Supongamos un polímero termoplástico saturado con un determinado gas a una cierta presión. Cuando esta presión externa desaparece (etapa de desorción), el gas absorbido comienza a difundirse hacia el exterior. Este proceso de desorción puede ser modelado haciendo uso de la ley de Fick: Para una lámina plana de espesor l , que inicialmente está saturada con una concentración de gas C_0 , y es expuesto bruscamente a una concentración C_1 en los límites, la concentración de gas a una distancia x desde el centro de la muestra, tras un tiempo t , asumiendo una difusividad constante viene dada por la expresión 3.7 [15].

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{l^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{l}\right) \right] \quad (3.7)$$

Donde C es la concentración de gas a un tiempo t a una distancia x en mg/g, C_0 es la concentración inicial de gas en la muestra en mg/g, C_1 es la concentración en el límite de la muestra en mg/g, D es la difusividad del sistema gas-polímero en cm^2/s , t es el tiempo de desorción en segundos, l es el espesor de la muestra en cm y x es la distancia desde el centro de la muestra en cm.

Si una muestra saturada se sitúa bajo condiciones atmosféricas, se puede asumir que la concentración de gas en los límites es despreciable. Esta asunción está justificada debido a las altas presiones utilizadas para alcanzar la concentración inicial de gas, C_0 , en el proceso llevado a cabo en este trabajo. Por tanto podemos considerar que $C_1 = 0$ en la ecuación 3.7, y que la concentración a un tiempo t y una distancia x del centro de la muestra vendrá dado por la ecuación 3.8.

$$C = C_0 \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{l^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{l}\right) \right] \quad (3.8)$$

Para que se produzca la nucleación de las celdas es necesario una concentración mínima de gas, C^* [20, 21]. Por esta razón, dependiendo del tiempo permitido para la desorción de gas, se formará una piel sólida que consiste en una capa del polímero donde la concentración de gas ha caído por debajo de C^* antes de llegar a espumar. Esto está representado esquemáticamente en la *Figura 3.6*. Si el perfil de concentración de gas en el instante en que se activa el proceso de espumado interseca con la línea $C = C^*$ a una distancia $x = \xi$ desde el centro de la muestra, entonces se formará una piel con un espesor δ . Estos dos parámetros, ξ y δ son función del tiempo de desorción y de la concentración inicial de gas en la muestra.

Para un tiempo de desorción t dado, es posible calcular la distancia ξ a partir de la ecuación 3.8 fijando $C = C^*$ y resolviendo para ξ mediante una técnica iterativa [20].

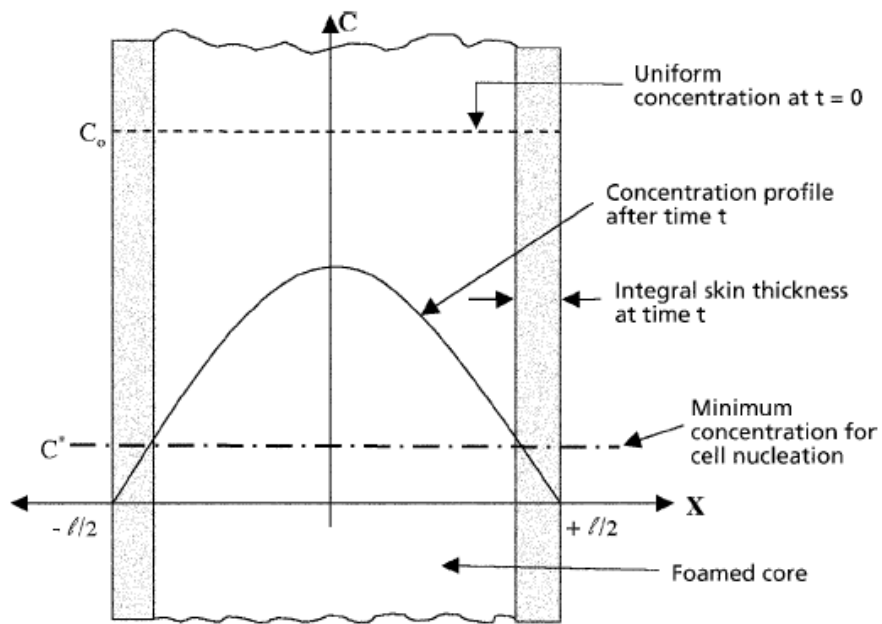


Figura 3.6.- Esquema representativo de la formación de la piel sólida.

3.6. Bibliografía.

- [1]. L.J. Gibson, M.F. Ashby. Cellular Solids: Structure and Properties. 2nd Edition, Cambridge University Press, United Kingdom, (1997).
- [2]. N. Mills. Polymer Foams Handbook: Engineering and Biomechanics Applications and Design Guide. 1st Edition, BH Elsevier, United Kingdom, (2007).
- [3]. D. Klemmner, V. Sendjarevic. Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology. 2nd Edition. Hanser Publishers, Munich, (2004).
- [4]. M.F. Ashby, A. G. Evans, J.W. Hutchinson, N. A. Fleck, Metal foams: A Design Guide. Cambridge University, Engineering Department, Cambridge (1998).
- [5]. E. Solórzano. Espumas de Aluminio: Proceso de Espumado, Estructura Celular y Propiedades. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, (2008).
- [6]. D. Eaves. Handbook of Polymer Foams. Rapra Technology, United Kingdom, (2004).
- [7]. D. Klemmner, K. C. Frisch. Handbook of Polyolefin Foams and Foams Technology. Carl Hanser Verlag, Munic, (1991).
- [8]. A. Cunningham, N.C. Hilyard. Physical Behaviour of Polymeric Foams. An Overview en Low Density Cellular Plastic-Physical basis of Behaviour. Chapman and Hall (1994).
- [9]. M.A. Rodríguez-Pérez. Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de Poliolefinas. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, (1998).
- [10]. R. Gendron (Ed). Thermoplastic Foam Processing. Principles and Development. CRC Press, Boca Raton-Florida, (2005).
- [11]. L.D. Artavia, C. W. Macosko. "Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour", N.C. Hilyard, A.C. Cunningham, (ed), Chapman and Hall, London, 1994.
- [12]. W.R. Vieth, K.J. Sladek, A model for diffusion in a glassy polymer. Journal of Colloid Science, 1965. 20(9): 1014-1033
- [13]. J. Crank, The Mathematics of Diffusion 2nd Edition, Oxford University Press, New York (1989).
- [14]. S.K. Goel, E.J. Beckman, Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. I: Effect of pressure and temperature on nucleation. Polymer Engineering & Science, 1994. 34(14): 1137-1147.
- [15]. J.S. Colton, Nucleation of Microcellular Foam: Theory and Practice. Polymer Engineering & Science, 1987. 34(14): 1137-1147.
- [16]. Z. Zhang, Y.P. Handa, An in-situ study of plasticization of polymers by high-pressure gases. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1998. 36(6): 977-982.

- [17]. Y. Dong Hwang, S. Woon Cha, The relationship between gas absorption and the glass transition temperature in a batch microcellular foaming process. *Polymer Testing*, 2002. 21(3): 269-275.
- [18]. P. Alessi, A. Cortesi, I. Kikic, and F. Vecchione, Plasticization of polymers with supercritical carbon dioxide: Experimental determination of glass-transition temperatures. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. 88(9): 2189-2193.
- [19]. K.F. Webb, A.S. Teja, *Fluid Phase Equilibria*, 158-160 (1999) 1029-1034
- [20]. V. Kumar, J.E. Weller, A model for the unfoamed skin on microcellular foams. *Polymer Engineering & Science*, 1994. 34(3): 169-173.
- [21]. J. Pinto, S. Pardo, E. Solrzano, M.A. Rodriguez-Perez, M. Dumon, J.A. de Saja, *Defect and Diffusion Forum*, Vols. 326-328 (2012) 434-439

4. Técnicas de fabricación y caracterización en los materiales.

4.1. Material.

En este trabajo se ha utilizado un polímero amorfo ópticamente transparente, polimetilmetacrilato (PMMA), suministrado por la compañía Altuglas-Arkema (Francia) en forma de pellets. El PMMA presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) de unos 116 °C y una densidad (ρ) de 1180 kg/m³.

4.2. Preparación de las muestras.

Los pellets de PMMA se secaron en un horno de vacío (680 mm Hg) a 80 °C durante 4 horas antes de ser procesados. Tras la etapa de secado, los pellets se inyectaron en piezas de 50x15 mm² con 2 mm de espesor, utilizando una microinyectora Babyplast 6/10P (Figura 4.1). La temperatura de trabajo se fijó en 240 °C, mientras que la temperatura del molde se fijó en 85 °C. La presión de inyección se fijó en 1.1 MPa. Todas las muestras eran transparentes y su superficie mostraba un buen aspecto, así como un buen comportamiento a la inyección, sin presencia de burbujas de aire en el interior. Finalmente, estas muestras fueron sometidas a un proceso de recocido, *annealing*, durante 4 horas a 115 °C para eliminar las tensiones internas generadas durante el proceso de inyección.



Figura 4.1.- Microinyectora Babyplast 6/10P.

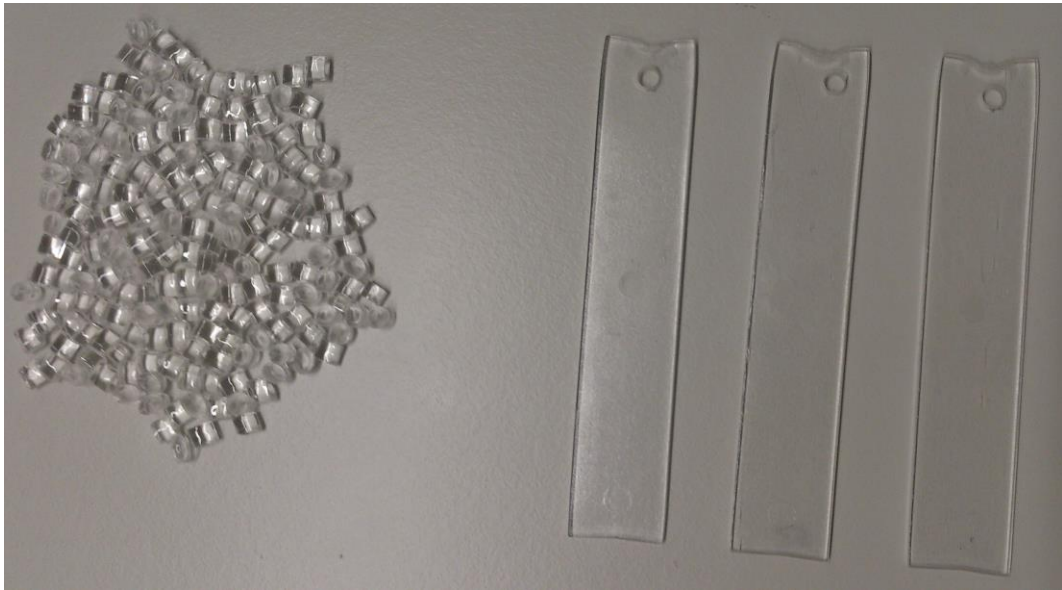


Figura 4.2.- Pellets de PMMA (izquierda) y muestras inyectadas (derecha). A las muestras inyectadas se les realiza un orificio en un extremo para evitar roturas internas debido a la presión del gas en el proceso de espumado.

4.3. Producción de las espumas.

El espumado de las muestras se llevó a cabo en un autoclave de alta presión modelo PARR 4681 suministrado por Parr Instrument Company con una capacidad de 1 litro y capaz de operar a una temperatura máxima de 350 °C y una presión máxima de 41 MPa. El reactor está equipado con una bomba de control de presión de precisión (modelo SFT-10) proporcionado por Supercritical Fluid Technologies INC, y es controlado de forma automática para mantener la presión en los valores deseados. La temperatura está controlada a través de un control de temperatura CAL 3300. La temperatura y presión de la cámara de CO₂ están monitorizadas durante todo el proceso.

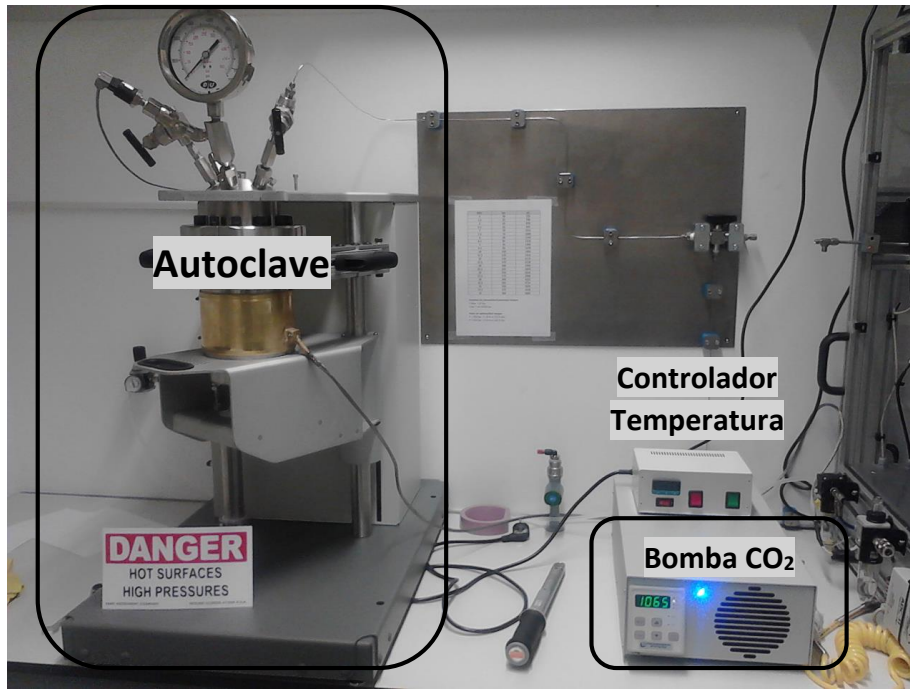


Figura 4.3.- Autoclave PARR 4681, bomba de control de presión SFT-10 y controlador de temperatura CAL 3300.

El método de espumado utilizado en este trabajo ha sido el espumado en dos etapas o *solid state foaming*. Se han realizado un total de 11 ensayos en los que se presurizaban un total de 4 muestras por ensayo durante 24 h a diferentes presiones comprendidas entre 10 y 31 MPa y temperatura ambiente. Las muestras introducidas en el autoclave se colocaban en una rejilla de forma que quedara la mayor parte de su superficie en contacto con el gas (*Figura 4.4*).

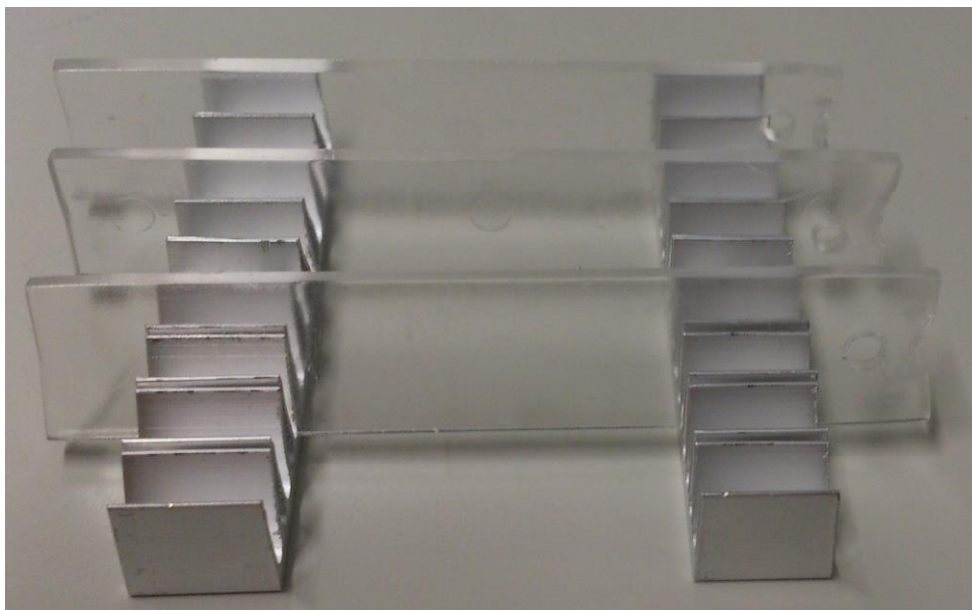


Figura 4.4.- Colocación de las muestras en la rejilla que se introduce en el autoclave.

Tras la despresurización, una de las muestras se colocaba en una balanza de precisión con el objetivo de medir la pérdida de masa a lo largo del tiempo y poder determinar la solubilidad y difusividad de las muestras. Las 3 muestras restantes se introducían en un baño termostático (*Figura 4.5*) a 25 °C transcurridos 4 minutos desde la despresurización para asegurar que todas ellas perdían la misma cantidad de gas. Estas muestras se mantenían en el baño durante un periodo de 5 minutos. Se fabricaron por tanto un total de 33 muestras.



Figura 4.5.- Muestras espumadas en el interior del baño termostático (izquierda) y recipiente con control de temperatura del baño termostático (derecha).

En la *Figura 4.6* podemos ver unas muestras sin espumar junto con otras que han sido espumadas a una presión de 22.75 MPa y a temperatura ambiente.



Figura 4.6.- Imagen comparativa de las muestras sin espumar (izquierda) y las muestras espumadas a una presión de 22.75 MPa y temperatura ambiente (derecha)

La primera diferencia que se aprecia viendo esta imagen es la pérdida de transparencia de las muestras. Esto es debido a la dispersión de la luz producida por la interfase gas-polímero de las paredes celulares [6].

Las irregularidades superficiales que se aprecian en las muestras espumadas son debidas a acumulaciones de gas que no difunden al exterior y crecen en una burbuja grande. En la muestra espumada central se puede ver como la parte más exterior de la muestra se ha partido debido a las altas presiones del gas que difunde al exterior durante el proceso de espumado.

4.4. Técnicas de caracterización.

4.4.1. Densidad.

La densidad de las muestras espumadas ha sido medida mediante dos técnicas diferentes:

– **Método de desplazamiento de agua.**

Este método está basado en el principio de Arquímedes. Se ha utilizado una balanza de precisión modelo AT 261 de Mettler, con el kit de determinación de la densidad.

La densidad de un sólido viene dada por su volumen y su masa (ecuación 4.1).

$$\rho_{\text{sólido}} = \frac{m_{\text{sólido}}}{V_{\text{sólido}}} \quad (4.1)$$

Cuando un cuerpo es sumergido en un fluido éste se comporta con un peso aparente ($P_{\text{sólido-líquido}}$) igual a su peso en vacío ($P_{\text{sólido-aire}}$) menos el empuje recibido por el fluido en el que se encuentra sumergido (E) (ecuación 4.2).

$$P_{\text{sólido-líquido}} = P_{\text{sólido-aire}} - E \quad (4.2)$$

Según el principio de Arquímedes, este empuje es igual al peso del volumen del fluido desalojado (ecuación 4.3).

$$E = \rho_{\text{líquido}} V_{\text{líquido desalojado}} g \quad (4.3)$$

El volumen desalojado es igual al volumen del sólido sumergido. De las ecuaciones 4.2 y 4.3 se puede obtener el valor del volumen del sólido (ecuación 4.4).

$$V_{\text{sólido}} = \frac{P_{\text{sólido-aire}} - P_{\text{sólido-líquido}}}{\rho_{\text{líquido}} g} \quad (4.4)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones 4.1 y 4.4 y que la masa del sólido viene dada por su peso dividido por la gravedad (ecuación 4.5), se obtiene la expresión para la densidad del sólido (ecuación 4.6).

$$m_{\text{sólido}} = \frac{P_{\text{sólido-aire}}}{g} \quad (4.5)$$

$$\rho_{\text{sólido}} = \frac{P_{\text{sólido-aire}}}{P_{\text{sólido-aire}} - P_{\text{sólido-líquido}}} \rho_{\text{líquido}} \quad (4.6)$$

Al valor de la densidad obtenido con esta expresión es necesario añadirle el término +0.0012 g/cm³ debido al empuje ejercido por el aire. La densidad obtenida con esta técnica es de las muestras con la piel sólida.

– **Perfiles de densidad.**

Para este método, se emplea un equipo de radioscopia que dispone de una fuente y un detector de rayos X (*Figura 4.3*). La radiación X se produce en una fuente de micro foco de rayos X L10101 (Hamamatsu, Japón). Esta radiación es producida por un blanco de tungsteno bombardeado con electrones. Esta radiación pasa por una ventana de berilio de 150 µm de espesor formando un haz cónico de 39°.

El sistema de detección se compone del panel plano de Hamamatsu C7490DK-02. Este detector de alta resolución está compuesto por una matriz de 2240x2344 píxeles con un tamaño de píxel de 50 µm. La salida digital tiene una profundidad de resolución de 12 bits con una velocidad de adquisición máxima de 9 fps.

El montaje consiste en la colocación de la fuente frente al detector a una distancia fija de 580 mm (SDD). En medio se encuentran unos railes con un soporte móvil donde se coloca la muestra. Debido al haz cónico de radiación es posible obtener una magnificación controlada (M) que depende de la posición respecto a la fuente donde se disponga la muestra (SOD) (*Ecuación 4.7*).

$$M = \frac{SDD}{SOD} \quad (4.7)$$

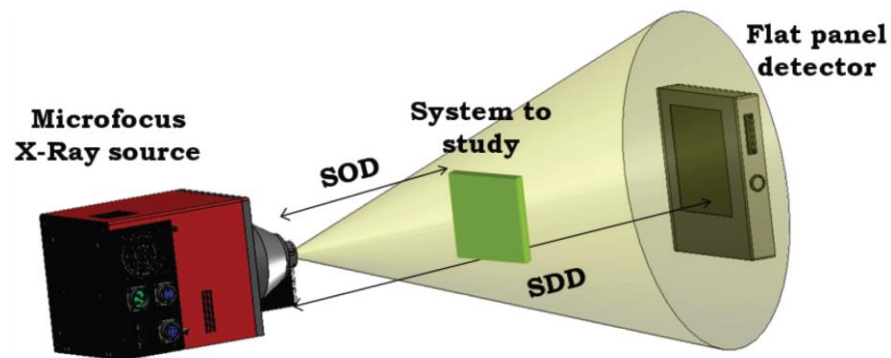


Figura 4.7.- Esquema del equipo de radioscopia.

En este estudio, se realizó una radioscopia de alta resolución a una muestra con un espesor de aproximadamente 1.5 mm (*Figura 4.8*) cortada para poder observar el espesor de la muestra y la dimensión más corta de la misma.

A partir de esta radioscopia es posible determinar un perfil de densidad vertical haciendo uso de una macro desarrollada en el grupo CellMat basada en el programa ImageJ/FIJI con el que obtenemos el valor de la densidad de la muestra en cada punto a lo largo de una zona concreta de la muestra que puede ser seleccionada [2] (*Figura 4.9*). A partir de los datos obtenidos con el perfil, se puede hacer un promedio del valor

de la densidad en el interior de la muestra, de forma que obtenemos la densidad de la espuma sin la piel sólida.

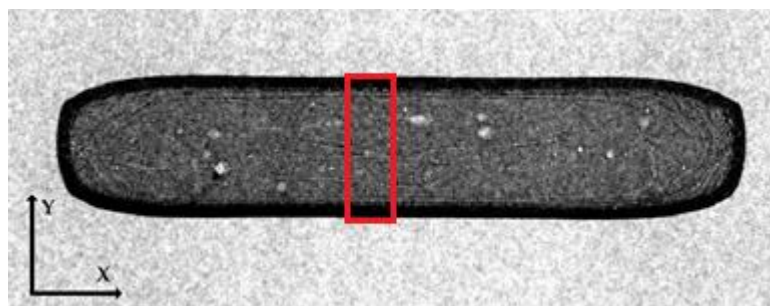


Figura 4.8.- Imagen de radioscopia de una muestra obtenida con una presión de saturación de 22.75 MPa y a temperatura ambiente. La zona delimitada por el rectángulo rojo es la utilizada para obtener el perfil de densidad. En la dirección Y se encuentra el espesor y en la X la anchura de la muestra.

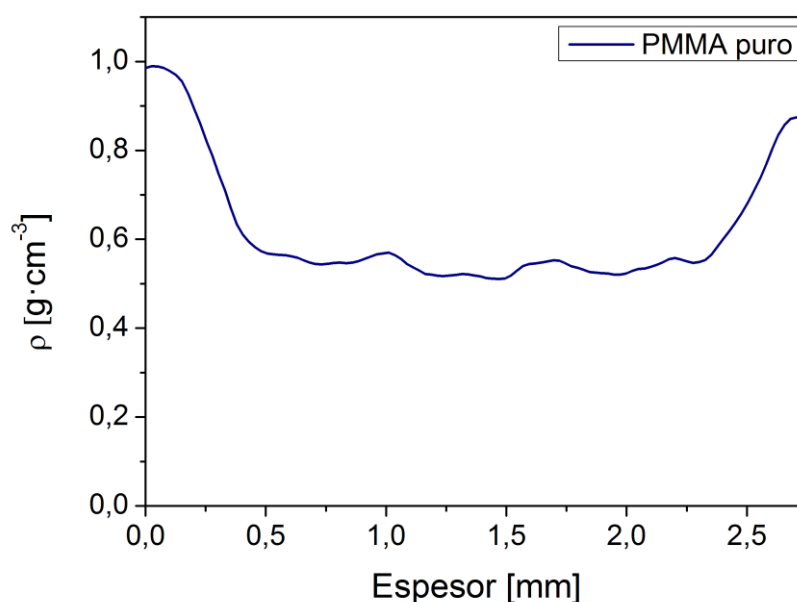


Figura 4.9.- Perfil de densidad de una muestra espumada a una presión de saturación de 22.75 MPa y a temperatura ambiente.

4.4.2. Espesor de piel.

A partir de los perfiles de densidad obtenidos de las imágenes de radioscopia es posible obtener el espesor de la piel sólida que se forma durante el proceso de espumado [2]. Para la obtención de este valor se ha considerado que la piel abarca desde el inicio de las medidas (máxima densidad en el límite de la muestra) hasta un valor de la densidad un 10% menor que el máximo.

4.4.3. Solubilidad

A partir de los datos obtenidos de la pérdida de masa a lo largo del tiempo de una muestra se ha obtenido la cantidad de CO₂ máxima absorbida por dicha muestra y su coeficiente de difusión teniendo en cuenta el procedimiento explicado en el apartado 3.3 de este trabajo.

4.4.4. Estructura celular.

La estructura celular de las muestras ha sido analizada mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) obtenidas utilizando un microscopio electrónico de barrido Quanta 200FEG de FEI. Las muestras son fracturadas previa congelación en nitrógeno líquido para asegurarse de conservar la estructura intacta. La superficie fracturada se recubrió con oro utilizando un evaporador modelo SCD 004 de Balzers Union.

El análisis del tamaño de celda se realiza mediante un software desarrollado en el Laboratorio Cellmat basado en el programa de análisis de imagen ImageJ/FIJI [3]. Este software, además de calcular el tamaño de las celdas, también permite determinar otros parámetros como por ejemplo el ratio de anisotropía, relación del tamaño de las celdas en dos ejes perpendiculares entre sí (por ejemplo dirección del espesor frente a una de las perpendiculares). En este trabajo el tamaño de las celdas se ha obtenido mediante la aproximación teórica de Kumar [4, 5] A partir del área de la imagen analizada (A), el número de celdas en dicho área (n) y del factor de magnificación de la micrografía (M) se puede calcular la densidad de celdas (N_v , número de celdas por centímetro cúbico del material espumado) (ecuación 4.8).

$$N_v = [nM^2/A]^{3/2} \quad (4.8)$$

La fracción en volumen de huecos (V_f) puede obtenerse de la densidad de celdas (N_v) y el tamaño de estas (ϕ_{3D}), asumiendo celdas esféricas (ecuación 4.9).

$$V_f = \frac{\pi\phi_{3D}^3}{6} N_v \quad (4.9)$$

Además, la fracción en volumen de huecos o porosidad (V_f) puede calcularse a partir de la densidad del material sólido y espumado (ρ_{espuma} y $\rho_{sólido}$) (ecuación 4.10). Por lo tanto, midiendo estas densidades es posible obtener el valor promedio del tamaño de las celdas, asumiéndolas esféricas, usando la ecuación 4.11.

$$V_f = \frac{\Delta V}{V_{espuma}} = 1 - \frac{\rho_{espuma}}{\rho_{sólido}} \quad (4.10)$$

$$\bar{\phi}_{3D} = \left[\frac{1}{N_v} \cdot \frac{6}{\pi} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{espuma}}{\rho_{sólido}} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4.11)$$

Este método también proporciona una expresión para estimar la densidad de nucleación (N_0 , número de celdas por centímetro cúbico del material sólido) asumiendo que no se produjo el fenómeno de la coalescencia (ecuación 4.12).

$$N_0 = \frac{N_v}{1 - V_f} \quad (4.12)$$

El ratio de anisotropía es el cociente del tamaño de celda entre dos direcciones perpendiculares entre sí. Este ratio da un valor de la diferencia de crecimiento de las celdas de una espuma en dos de sus direcciones, como por ejemplo la dirección del espesor y una dirección perpendicular a esta. En la Figura 4.10 puede verse un esquema del cálculo de este ratio.

En este trabajo, el cálculo del ratio de anisotropía se ha obtenido utilizando el método directo del software utilizado para el cálculo del tamaño de celda [5].

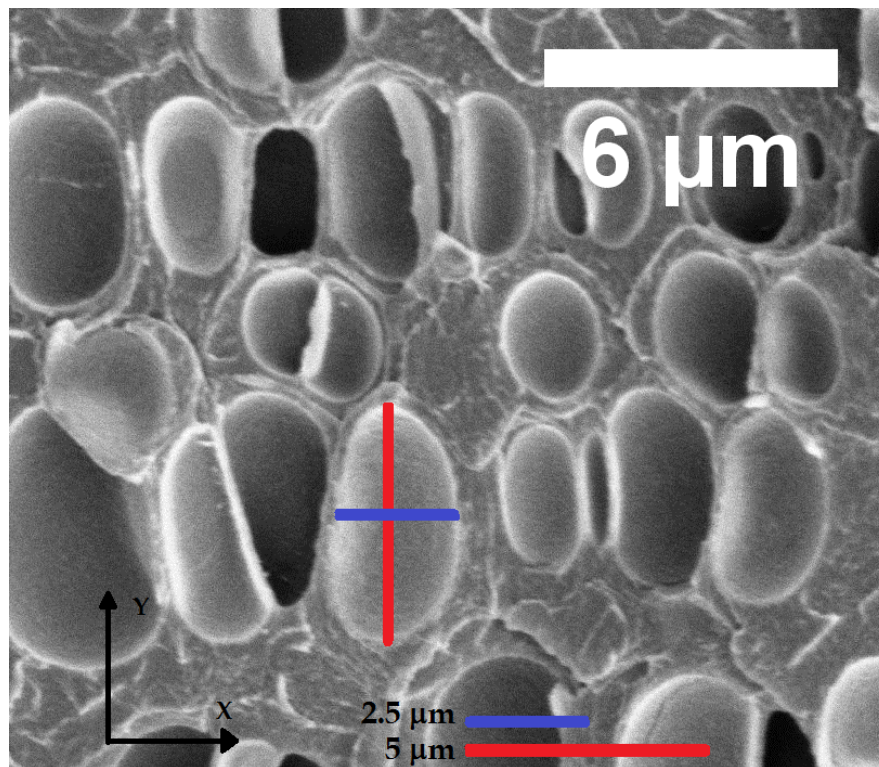


Figura 4.10.- Esquema del cálculo del ratio de anisotropía entre la dirección del espesor, y, y la dirección de la anchura, x. Esta muestra corresponde con una presión de saturación de 13.5 MPa y temperatura ambiente. El ratio de anisotropía de la celda marcada es 2.

4.4.5. Espesor de pared celular.

El espesor de pared celular está definido como el espesor de la zona de unión de dos celdas contiguas. Este valor ha sido obtenido mediante medidas directas en las imágenes de microscopía SEM utilizando el programa de análisis de imagen ImageJ/FIJI. Para ello se fija la escala mediante la utilidad que ofrece el programa y se realizan varias medidas del espesor de las paredes celulares en toda la imagen (Figura 4.11).

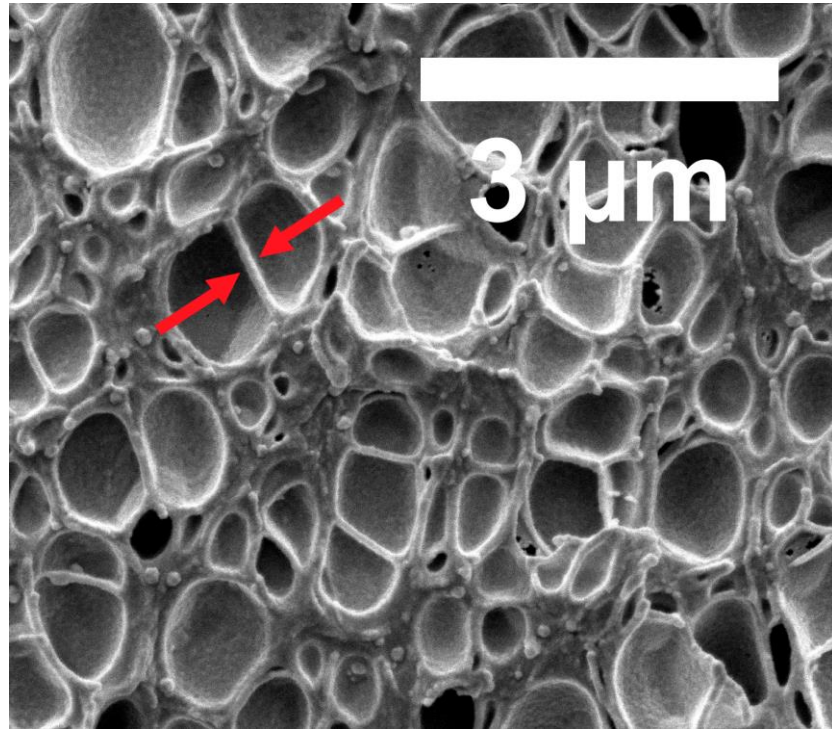


Figura 4.11.- Espesor de pared celular. Microscopía SEM de la muestra obtenida con una presión de 26 MPa y a temperatura ambiente.

4.4.6. Dureza.

Se ha realizado la medida de la dureza de indentación de las muestras por medio de un durómetro de Bareiss modelo U/72, dureza Shore D. Esta medida se ha llevado a cabo según la norma UNE-EN ISO 868. Las muestras se han cortado con caras plano-paralelas y con un espesor de aproximadamente 5 mm. Se han llevado a cabo un total de entre 5 y 7 indentaciones en la zona central de cada cara de la muestra con el objetivo de evitar la piel sólida de las muestras.

4.4.7. Temperatura de transición vítrea.

Para el análisis de la temperatura de transición vítrea (T_g) de los materiales se ha empleado un calorímetro diferencial de barrido (DSC) modelo DSC 862 de Mettler. La masa de las muestras utilizadas es de 5 ± 0.2 mg, utilizando siempre una parte sin piel sólida, eliminando esta con un bisturí. El programa térmico utilizado consta de cuatro etapas:

1. Primer calentamiento: de 20 °C a 160 °C a una velocidad de 10 °C/min.
2. Borrado de la historia térmica: 3 minutos a 160 °C.
3. Enfriamiento: de 160 °C a 20 °C a una velocidad de -20 °C/min.
4. Segundo calentamiento: de 20 °C a 160 °C a una velocidad de 10 °C/min.

La T_g de la espuma se obtiene a partir del primer calentamiento de la muestra, siendo esta temperatura el punto medio de la zona de inflexión.

4.5. Bibliografía.

- [1]. K.F. Webb, A.S. Teja, *Fluid Phase Equilibria*, 158-160 (1999) 1029-1034
- [2]. E. Solórzano, J. Pinto, S. Pardo, F. Garcia-Moreno, M.A. Rodriguez-Perez, *Polymer Testing*, 32 (2013) 321-329
- [3]. J. Pinto, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja. Development of an Image J Macro to Characterize the Cellular Structure of Polymeric Foams, XI Reunión del Grupo Especializado de Polímeros, (GEP), 10-24 Septiembre, Valladolid-España, (2009).
- [4]. V. Kumar, N.P. Suh, *Polymer Engineering and Science*, 09/1990; 30(20): 1323-1329.
- [5]. J. Pinto, E. Solórzano, M.A. Rodriguez-Perez, J.A. de Saja, *Journal of Cellular Plastics*, 11/2013; 49(6): 554-574.
- [6]. M.U. Vera, A. Saint-Jalmes, D.J. Durian, *Applied Optics*, 09/2001; 40(24):4210-4

5. Resultados y discusiones.

5.1. Solubilidad.

La variación de la solubilidad del CO₂ en el PMMA en función de la presión de saturación ha sido representada en la *Figura 5.1*.

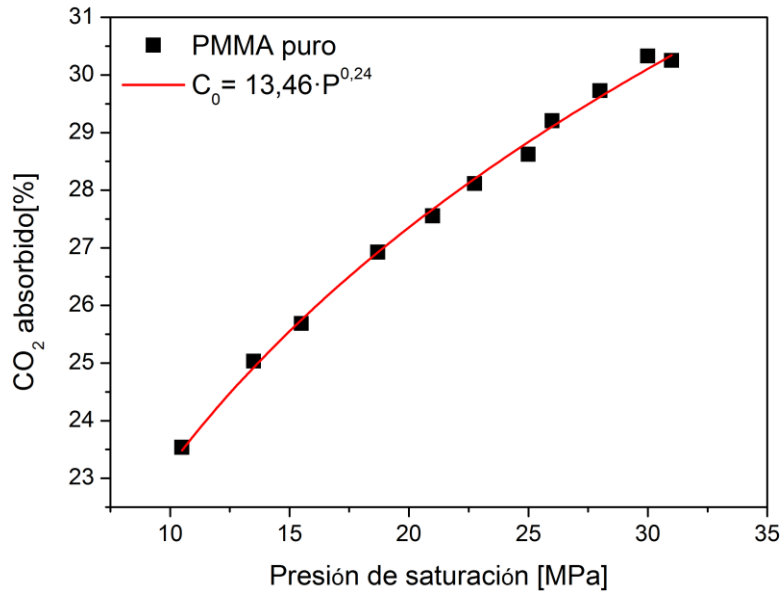


Figura 5.1.- Variación de la solubilidad en función de la presión de saturación ajustada a una ecuación de la forma $C_0 = a \cdot x^b$.

Las isothermas de absorción de CO₂ en polímeros amorfos exhiben una curvatura negativa cuando se representa la concentración de saturación en función de la presión por debajo de la presión crítica. Estas isothermas siguen un modelo de absorción dual en el que la concentración total está expresada como combinación de una absorción de Langmuir (C_H), para bajas presiones, y la ley de disolución de gases de Henry (C_D), para altas presiones, (Ecuación 5.1) [3-13].

$$C = C_H + C_D = \frac{C_H' b P}{1 + b P} + k_D P \quad (5.1)$$

Sin embargo, se ha encontrado que este modelo no es universal, y que la naturaleza del polímero y el rango de presiones afectan a las isothermas de absorción. Además, el CO₂ no es un gas ideal a altas presiones y sus propiedades no son lineales con la presión, cambiando considerablemente por encima de la presión crítica. Por ello es de esperar que las isothermas de absorción de CO₂ se desvíen de la ley de Henry.

A partir de otros estudios se ha encontrado que las isothermas de absorción presentan dos zonas, con separación cerca del punto crítico del CO₂, que se rigen según una ecuación potencial (Ecuación 5.2).

$$C = k P^n \quad (5.2)$$

Donde C es la concentración de equilibrio y k y n son constantes que toman valores diferentes por encima y por debajo de la presión crítica [2].

Puesto que en este trabajo se han utilizado únicamente presiones por encima de la crítica (recordemos que el CO_2 tiene una presión crítica de 7.38 MPa y que la presión mínima utilizada en este estudio es de 10.5 MPa), la gráfica de la *Figura 5.1* se puede ajustar según la *Ecuación 5.2* con unos valores de las constantes de $k_b = 13.46$ y $n_b = 0.24$.

Por otro lado, se ha calculado también el valor del coeficiente de difusión. Los valores obtenidos se recogen en la *Tabla 5.1*.

Tabla 5.1.- Valor del coeficiente de difusión para cada una de las presiones de saturación.

Presión de saturación [MPa]	Coficiente de difusión [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
10.5	$3.42 \cdot 10^{-6}$
13.5	$2.99 \cdot 10^{-6}$
15.5	$2.70 \cdot 10^{-6}$
18.7	$2.66 \cdot 10^{-6}$
21	$2.84 \cdot 10^{-6}$
22.75	$2.67 \cdot 10^{-6}$
25	$3.37 \cdot 10^{-6}$
26	$3.15 \cdot 10^{-6}$
28	$4.10 \cdot 10^{-6}$
30	$4.53 \cdot 10^{-6}$
31	$5.07 \cdot 10^{-6}$

De los resultados mostrados en la *Tabla 5.1* se puede concluir que el valor del coeficiente de difusión varía ligeramente en el rango de presiones bajo estudio, por lo que se puede considerar constante e independiente de la presión de saturación. Calculando el valor promedio, éste sería de $(3.4 \pm 0.8) \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

5.2. Densidad.

5.2.1. Método de Arquímedes o de desplazamiento de agua.

En la *Figura 5.2* se pueden observar los resultados obtenidos a partir del método de Arquímedes (ver Apartado 4.4.1), de la densidad en función de la presión de saturación para las distintas espumas fabricadas.

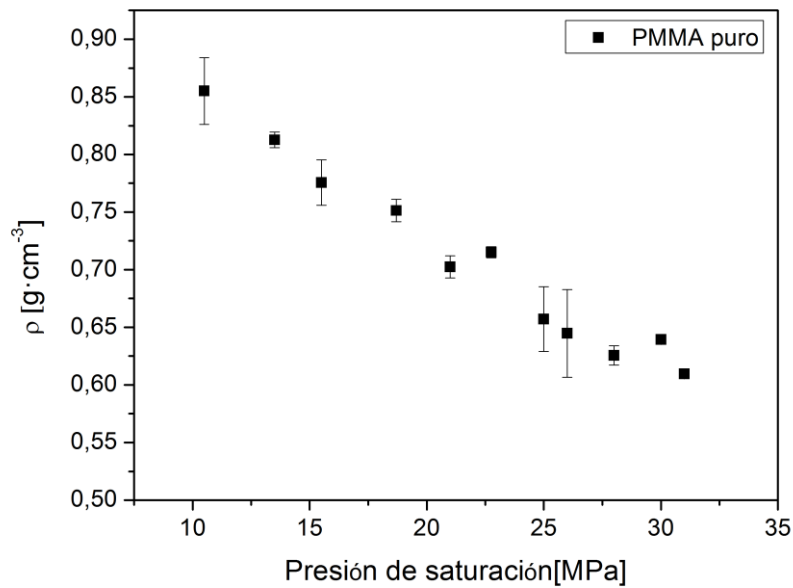


Figura 5.2.- Variación de la densidad en función de la presión de saturación.

Se puede observar como la densidad de las muestras se reduce a medida que aumenta la presión de saturación a la que han sido sometidas, llegando a conseguir reducciones de hasta un 30% en densidad entre el ensayo realizado a 10.5 MPa y el ensayo realizado a 31 MPa.

La tendencia observada en la *Figura 5.2* era esperada, pues es sabido que un aumento de la presión implica una disminución de la densidad ya que el incremento de presión permite que se disuelva una mayor cantidad de gas en la matriz polimérica, lo que da lugar a una mayor porosidad y por tanto menor densidad [1].

5.2.2. Perfil de densidad.

En la *Figura 5.3* se muestran los perfiles de densidad obtenidos a partir del programa de análisis de imagen Image/FIJI, de algunas de las muestras pertenecientes a los diferentes ensayos realizados.

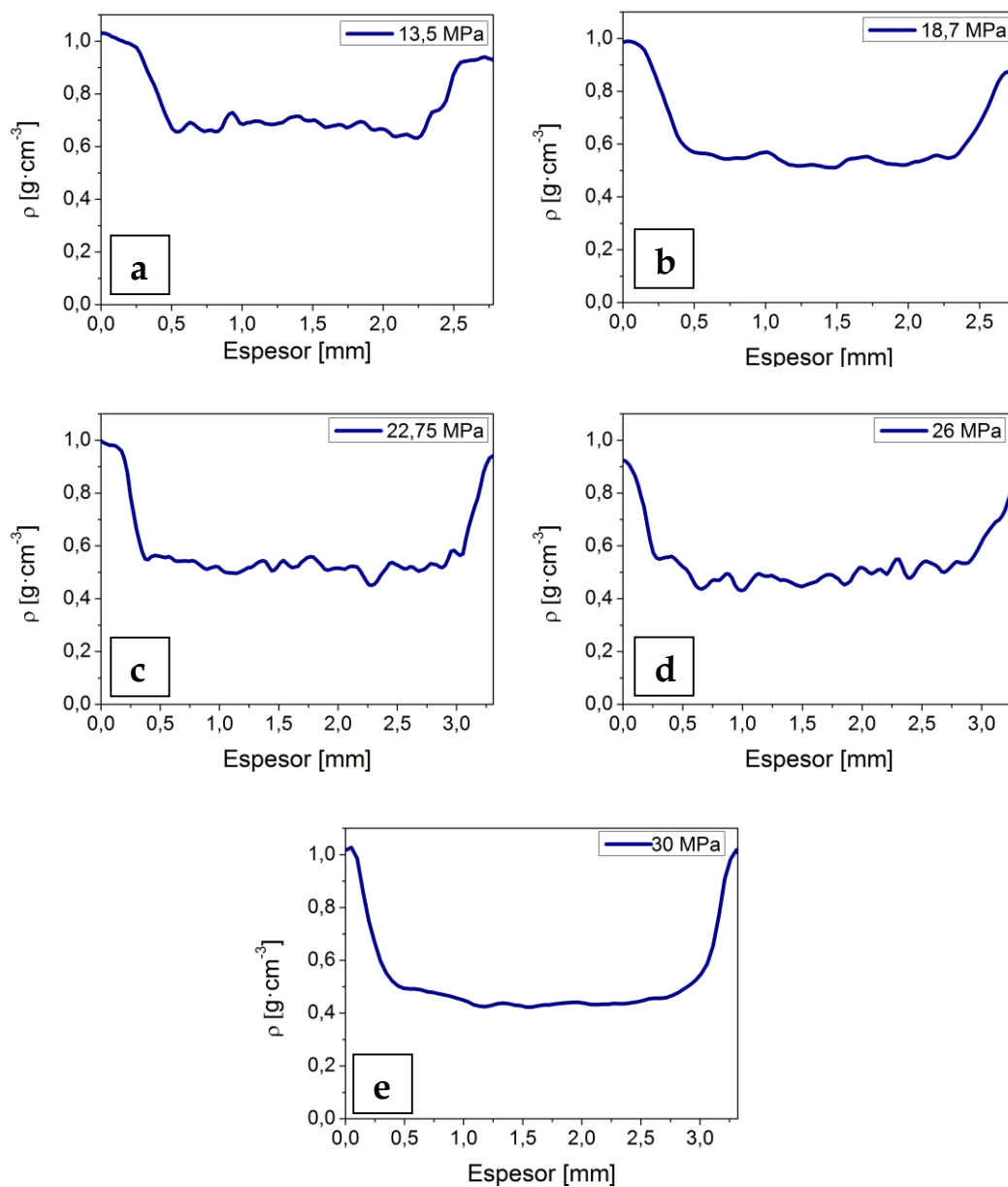


Figura 5.3.- Perfiles de densidad pertenecientes a los ensayos realizados a una presión de saturación de a) 13.5 MPa b) 18.7 MPa c) 22.75 MPa d) 26 MPa e) 30 MPa

Las densidades calculadas a partir del promedio de la zona constante (correspondiente a la zona interior de las muestras) obtenida a partir de estos perfiles están recogidas en la *Tabla 5.2*. En ella se puede ver de nuevo la misma tendencia que la encontrada en el apartado anterior: a medida que aumenta la presión de saturación, se produce una disminución de la densidad.

Tabla 5.2.- Densidad de la zona interior de las muestras obtenida mediante el análisis del perfil de densidad.

Presión de saturación [MPa]	Densidad [g cm ³]
10.5	0.62
13.5	0.68
15.5	0.59
18.7	0.54
21	0.49
22.75	0.57
25	0.52
26	0.49
28	0.47
30	0.45
31	0.51

Sin embargo, si comparamos las densidades medidas mediante ambos métodos (Figura 5.4) se observa una clara diferencia entre los valores obtenidos con cada uno de ellos. Dicha diferencia se puede atribuir a la presencia de la piel sólida que presentan las muestras. A medida que aumenta la presión de saturación, la diferencia entre los valores decrece debido a que, como se ve más adelante (Apartado 5.3), el espesor de la piel es menor cuanto mayor es la presión.

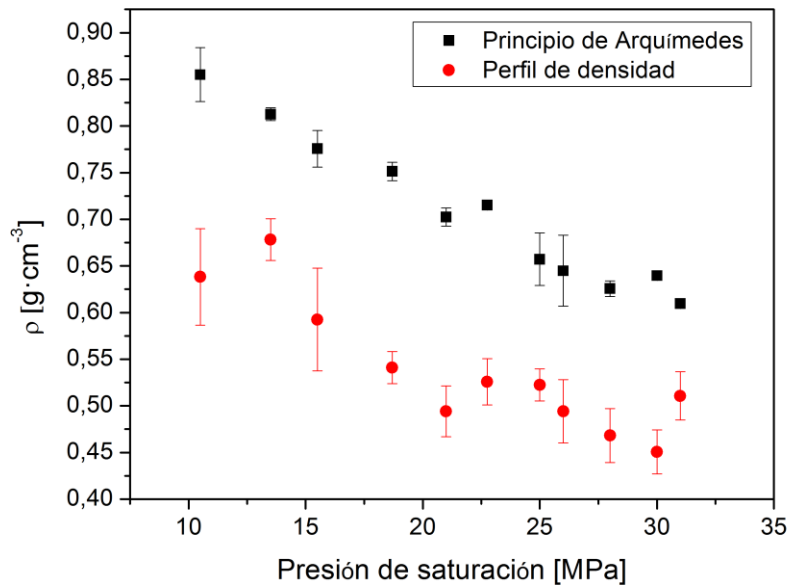


Figura 5.4.- Comparación entre las densidades medidas mediante el Método de Arquímedes y mediante los Perfiles de Densidad.

5.3. Espesor de piel.

A partir de los perfiles de densidad obtenidos anteriormente, se ha calculado el valor del espesor de piel sólida que presentan las muestras. En la *Figura 5.5* se ha representado el perfil de densidad para cinco de las muestras ensayadas, mientras que en la *Tabla 5.3* se recogen los valores del espesor de piel para todos los ensayos. Como ya se indicó en las Técnicas de Caracterización (Apartado 4.4.2) se ha considerado que la piel abarca desde la superficie de la muestra (espesor = 0mm) hasta un valor de la densidad un 10% menor que el máximo.

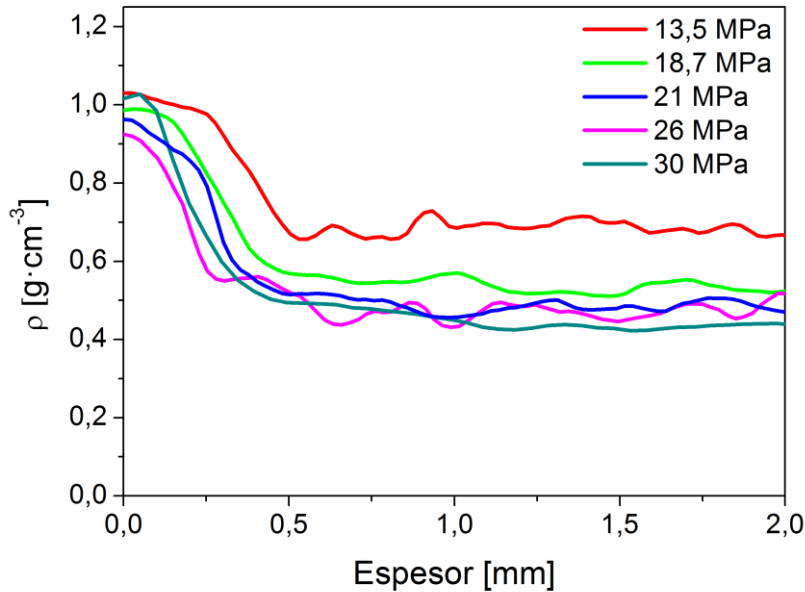


Figura 5.5.- Comparación del espesor de piel a diferentes presiones de saturación.

Tabla 5.3.- Espesor de piel para cada una de las presiones de saturación.

Presión de saturación [MPa]	Espesor de piel [mm]
10.5	0.34
13.5	0.30
15.5	0.23
18.7	0.20
21	0.20
22.75	0.21
25	0.13
26	0.13
28	0.11
30	0.12
31	0.13

Se puede observar como el espesor de piel se ve reducido a medida que aumenta la presión de saturación. Este hecho está en total acuerdo con el modelo de generación de pieles, tratado en el apartado 3.5 de este trabajo, puesto que el tiempo de desorción en todos los ensayos ha sido el mismo. Este hecho confirma que el

factor que controla el espesor de piel es la concentración inicial de gas en la muestra, la cual aumenta con la presión de saturación (apartado 5.1).

5.4. Estructura celular.

El análisis de la estructura celular de los materiales celulares se ha llevado a cabo en los planos xy e yz , siendo z la dirección de inyección e y la dirección del espesor (Figura 5.6).

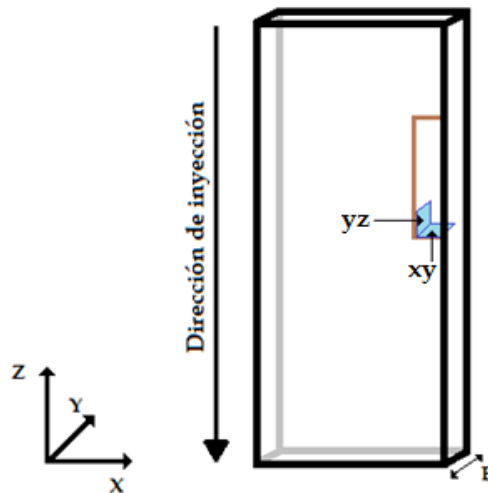


Figura 5.6.- Esquema de los planos analizados en el análisis de la estructura celular donde E representa el espesor de la muestra.

En la Figura 5.7 se muestran las imágenes de SEM en el plano xy correspondientes a distintas presiones de saturación, mientras que en la Figura 5.8 se muestran las micrografías SEM en yz para las mismas presiones de saturación.

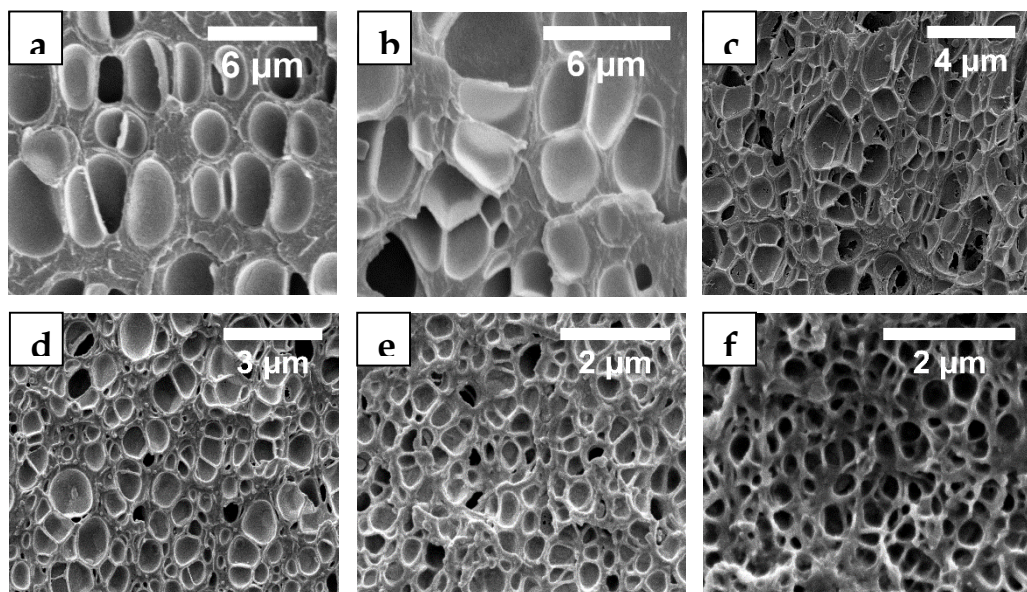


Figura 5.7.- Micrografías SEM de las muestras: a) 13.5 MPa, b) 15.5 MPa, c) 22.75 MPa, d) 26 MPa, e) 30 MPa, f) 31 MPa en la dirección de inyección (H).

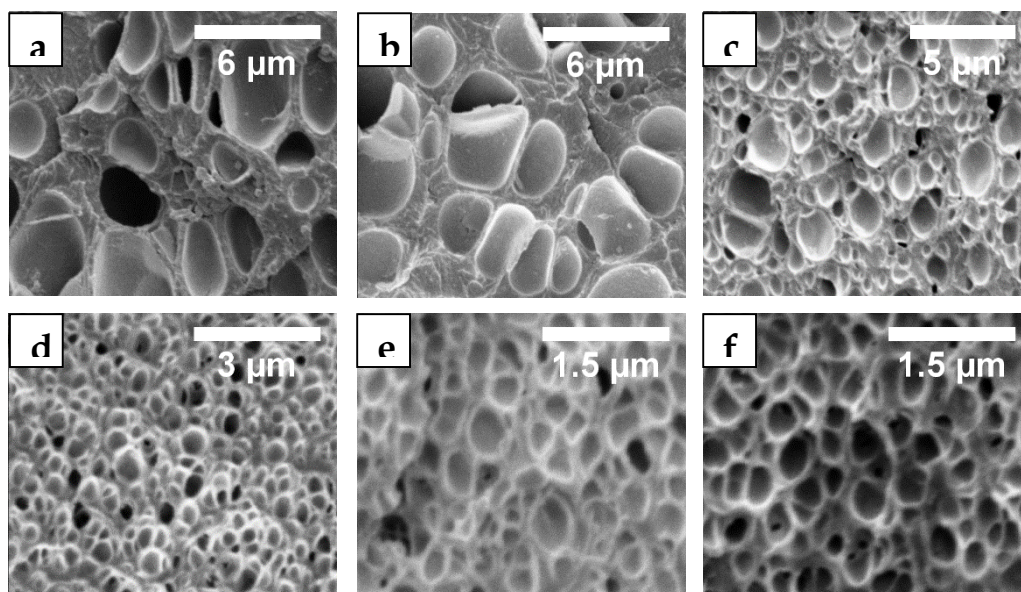


Figura 5.8.- Micrografías SEM de las muestras: a) 13.5 MPa, b) 15.5 MPa, c) 22.75 MPa, d) 26 MPa, e) 30 MPa, f) 31 MPa en la dirección transversal a la de inyección (V).

Comparando las micrografías realizadas en ambas direcciones se puede comprobar que no existen grandes diferencias entre unas y otras, lo que indica una buena homogeneidad de la estructura celular. Los tamaños de celda promedio en cada dirección son muy parecidos (ver *Tabla 5.4*), estando las celdas orientadas en la dirección del espesor. Además, se encuentra que las muestras nanocelulares presentan una estructura celular más homogénea que las microcelulares.

Tabla 5.4.- Comparación del tamaño promedio de celda en el plano xy (Φ_{xy}) y en el yz (Φ_{yz}).

Presión de saturación [MPa]	Φ_{xy} [nm]	Φ_{yz} [nm]
10.5	3307	3478
13.5	2690	2560
15.5	2385	2295
18.7	2060	2029
21	1120	1035
22.75	850	783
25	425	435
26	595	470
28	920	856
30	385	397
31	310	340

Pese a que cada micrografía está realizada con una magnificación diferente, teniendo en cuenta la escala de cada imagen, se puede apreciar como a medida que aumenta la presión de saturación se produce una disminución importante del tamaño de celda. Esta variación del tamaño de poro puede verse en la *Figura 5.9*.

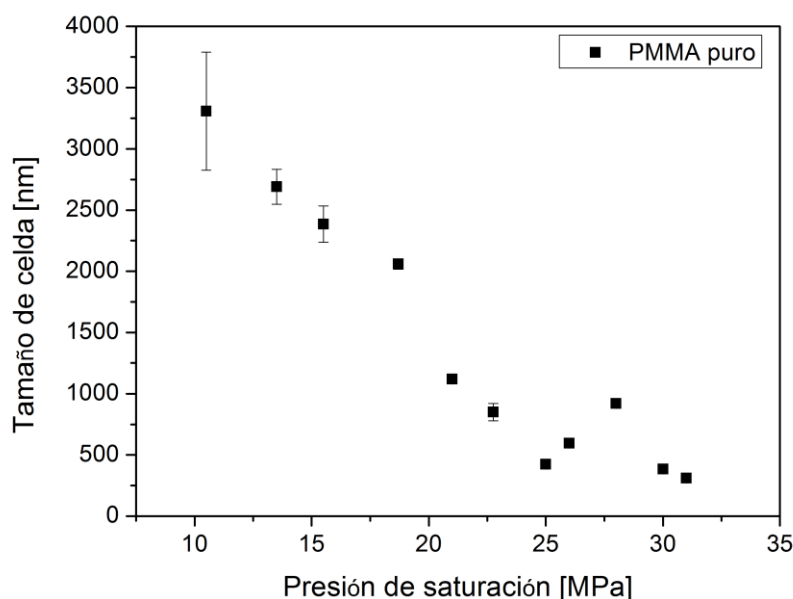


Figura 5.9.- Variación del tamaño de celda en función de la presión de saturación para el plano xy .

Por tanto, en este estudio se han conseguido fabricar espumas de PMMA puro en un amplio rango de tamaños de celda que van desde tamaños del orden de unas pocas de micras ($3.3 \mu\text{m}$ para 10.5 MPa) hasta tamaños del orden de unos cientos de nanómetros (310 nm para 31 MPa) cumpliendo con uno de los objetivos principales de la investigación.

El tamaño de celda promedio junto con la densidad celular de nucleación (N_0) y la anisotropía promedio (tamaño de celda en la dirección del espesor, y , frente al tamaño en la dirección perpendicular, x) se han resumido en la *Tabla 5.5*. En lo referente a la densidad celular de nucleación, se puede observar una diferencia de tres órdenes de magnitud entre las espumas en el rango micrométrico y nanométrico.

Según la teoría de nucleación homogénea (apartado 3.4), la barrera de energía libre de Gibbs para la nucleación celular disminuye a medida que aumenta la presión (*Ecuación 3.6*) (*Figura 5.10*). Al disminuir esta barrera de energía, el ratio de nucleación aumenta (*Ecuación 3.5*), y por tanto es esperado encontrar un aumento de la densidad celular de nucleación.

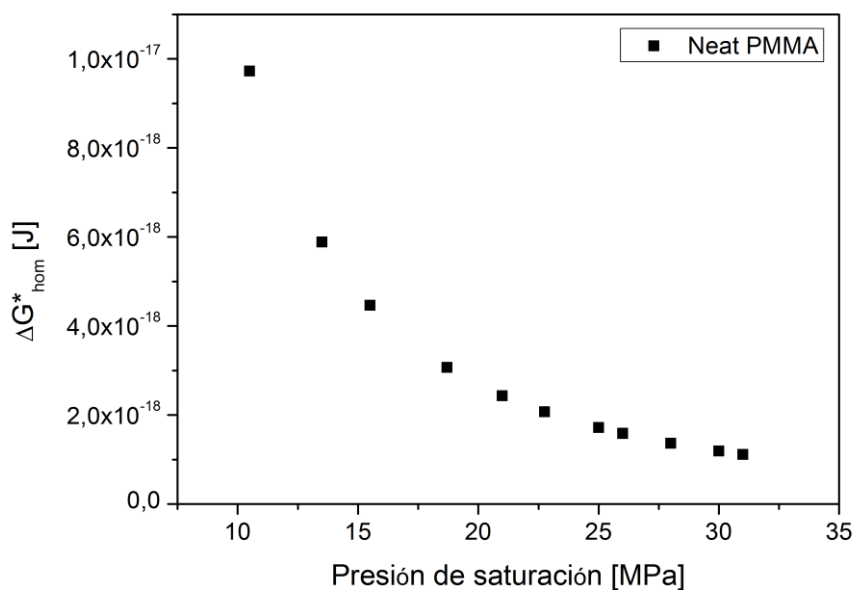


Figura 5.10.- Barrera de la energía libre de Gibbs para la nucleación homogénea para una tensión superficial $\gamma_{bp} = 0.034 \text{ J/m}^2$

Tabla 5.5.- Tamaño de celda promedio (Φ), densidad celular de nucleación (N_0) y ratio de anisotropía (y/x) para cada una de las espumas fabricadas.

Presión de saturación [MPa]	Φ [nm]	N_0 [núcleos/cm ³]	Ratio de Anisotropía
10.5	3307	$4.34 \cdot 10^{10}$	1.39
13.5	2690	$9.83 \cdot 10^{10}$	1.41
15.5	2385	$1.68 \cdot 10^{11}$	1.24
18.7	2060	$2.58 \cdot 10^{11}$	1.49
21	1120	$1.90 \cdot 10^{12}$	1.34
22.75	850	$3.97 \cdot 10^{12}$	1.21
25	425	$3.24 \cdot 10^{13}$	1.24
26	595	$1.24 \cdot 10^{13}$	1.37
28	920	$3.75 \cdot 10^{12}$	1.26
30	385	$5.30 \cdot 10^{13}$	1.25
31	310	$8.32 \cdot 10^{13}$	1.19

Como se puede ver, el grado de anisotropía no depende de la presión de saturación, si no que se mantiene aproximadamente constante alrededor del valor 1.3, aunque parece ligeramente mayor en las muestras microcelulares que en las nanocelulares. Esta orientación de las celdas tiene sentido, pues las espumas tienden a expandir mayoritariamente en la dirección del espesor.

5.5. Propiedades físicas.

Una vez analizados y entendidos en detalle los mecanismos subyacentes en el proceso de disolución de gas, y analizada la estructura celular de cada una de las muestras, el siguiente paso es analizar algunas de las propiedades físicas de las espumas fabricadas con el objetivo de establecer si existen o no diferencias entre las muestras micro y nanocelulares.

5.5.1. Dureza.

La primera propiedad analizada en estas muestras ha sido la resistencia a la indentación (dureza Shore D) (ver Apartado 5.2.4). La variación de la dureza Shore D con el tamaño de poro ha sido representada en la *Figura 5.11*.

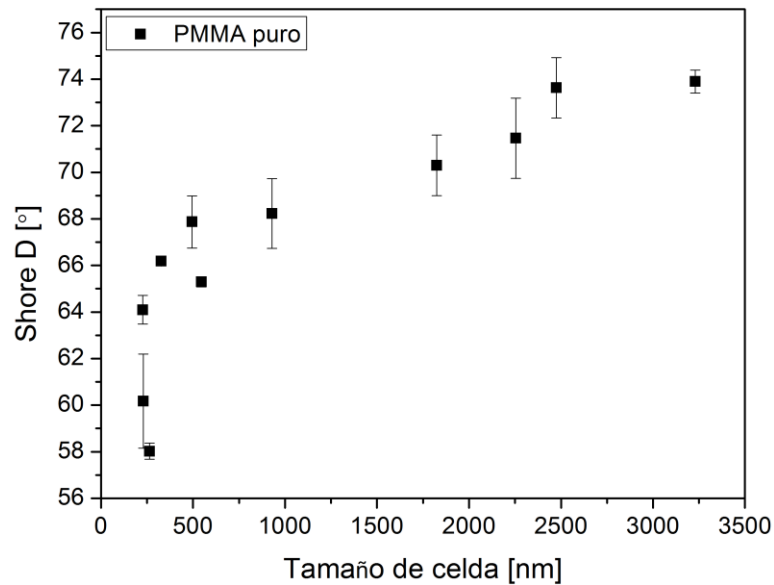


Figura 5.11.- Variación de la dureza Shore D con el tamaño de celda.

En un principio parece haber una cierta dependencia de la dureza Shore con el tamaño de celda. En la *Figura 5.12* está representada la dureza Shore D relativa (definida como la dureza Shore D dividida entre la densidad relativa) en función del tamaño de celda. En esta gráfica se puede ver como en las espumas del rango nanocelular la dureza se mantiene constante, mientras que existe una tendencia a disminuir a medida que aumenta el tamaño de celda. Este comportamiento se puede atribuir a la existencia de una estructura más homogénea así como a la reducción del tamaño de celda.

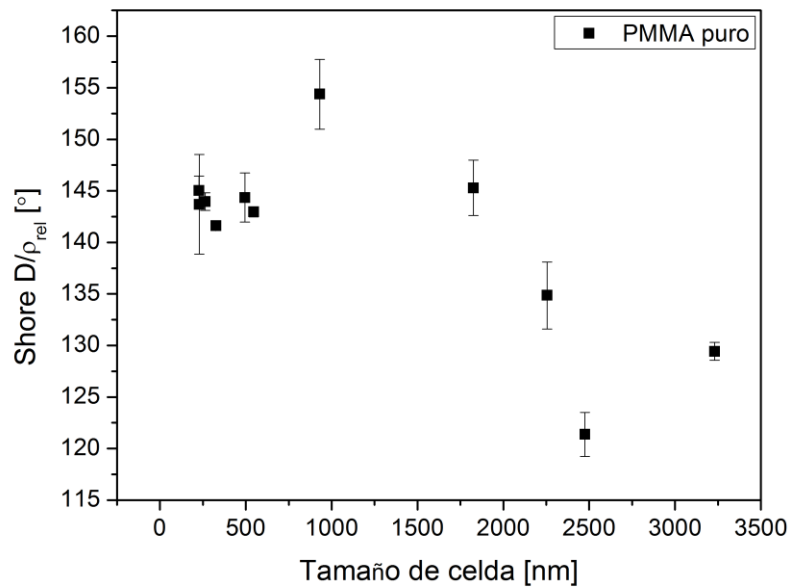


Figura 5.12.- Variación de la dureza Shore D relativa con el tamaño de celda.

5.5.2. Temperatura de transición vítrea.

Una propiedad interesante que se ha analizado es la variación de la temperatura de transición vítrea. La Figura 5.13 muestra esta característica (T_g) para tres muestras diferentes: el material sólido, una muestra microcelular (el correspondiente a una presión de saturación de 10.5 MPa) y una muestra cuyo tamaño de celda está en el rango nanométrico (saturada a una presión de 31 MPa).

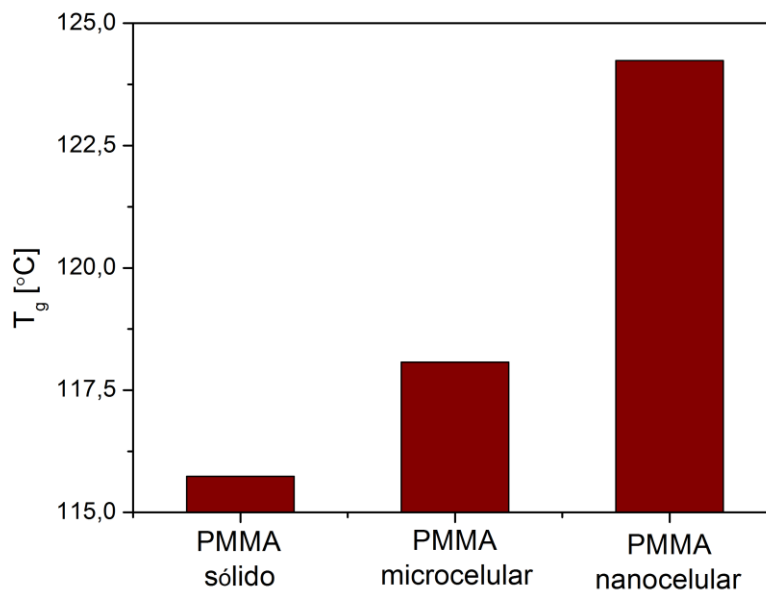


Figura 5.13.- Temperatura de transición vítrea para el material sólido de PMMA, una muestra microcelular saturada a 10.5 MPa y una muestra nanocelular saturada a 31 MPa.

Como se observa, existe un claro aumento de la T_g del material microcelular al nanocelular. Este efecto puede ser debido al confinamiento de las cadenas de PMMA en las paredes celulares cuando estas se reducen al rango nanométrico. Algunos estudios relacionan el aumento de la T_g con la reducción del volumen libre o la movilidad de las cadenas poliméricas [14, 15], y la presencia de enlaces por puente de hidrógeno [15]. Para estimar el rango de las dimensiones (para el confinamiento) que pueden influir en la movilidad de la cadena polimérica de PMMA, se puede calcular la longitud teórica de una cadena de PMMA (L , asumiendo que la cadena está completamente estirada). Esta longitud puede estimarse por el grado de polimerización promedio de la cadena de PMMA ($X_n = M_n/M_0$, donde $M_n = 43000$ g/mol es la masa molecular promedio del PMMA y $M_0 = 100.12$ g/mol es la masa molecular del monómero metacrilato de metilo), el número de enlaces carbono-carbono de la cadena del monómero ($N_{\text{enlace C-C}} = 2$), y la longitud y ángulo del enlace C-C ($d_{\text{enlace C-C}} = 0.154$ nm, $\Theta_{\text{enlace C-C}} = 109^\circ$), utilizando la siguiente expresión Ecuación 5.3) [1, 16].

$$L = X_n \cdot N \cdot d \cdot \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (5.3)$$

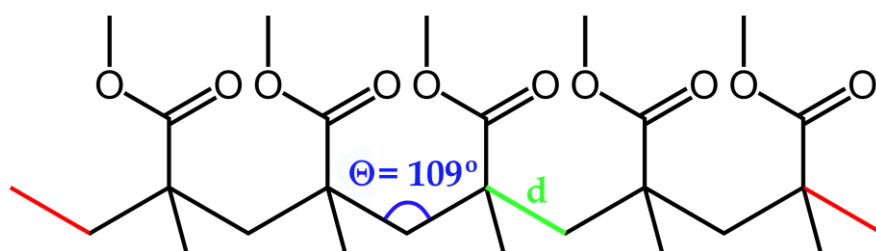


Figura 5.14.- Esquema de la cadena de PMMA donde Θ es el ángulo y d es la distancia de enlace C-C.

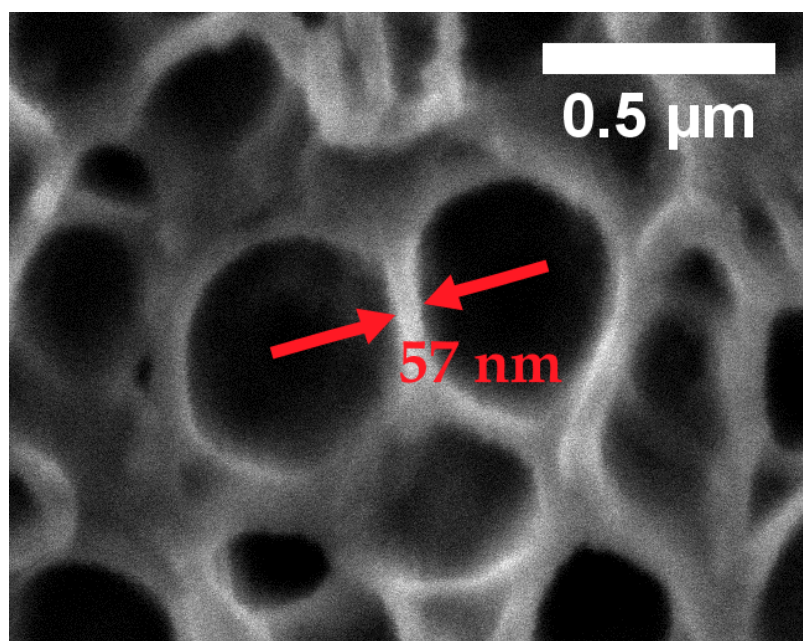


Figura 5.15.- Micrografía SEM mostrando el tamaño de la pared celular de una muestra espumada a una presión de 31 MPa y a temperatura ambiente.

El tamaño de la cadena de PMMA obtenido con estos datos es de unos 107 nm. Pese a que las cadenas poliméricas no están estrictamente estiradas, se espera que cuando el espesor de las paredes celulares sea menor que este valor, el confinamiento de las cadenas poliméricas afecte a su movilidad, y por tanto a la T_g

Para ver esta efecto de manera más clara, representamos ΔT_g ($\Delta T_g = T_{g \text{ espuma}} - T_{g \text{ solido}}$) en función del espesor de pared para cada una de las muestras fabricadas (Figura 5.16).

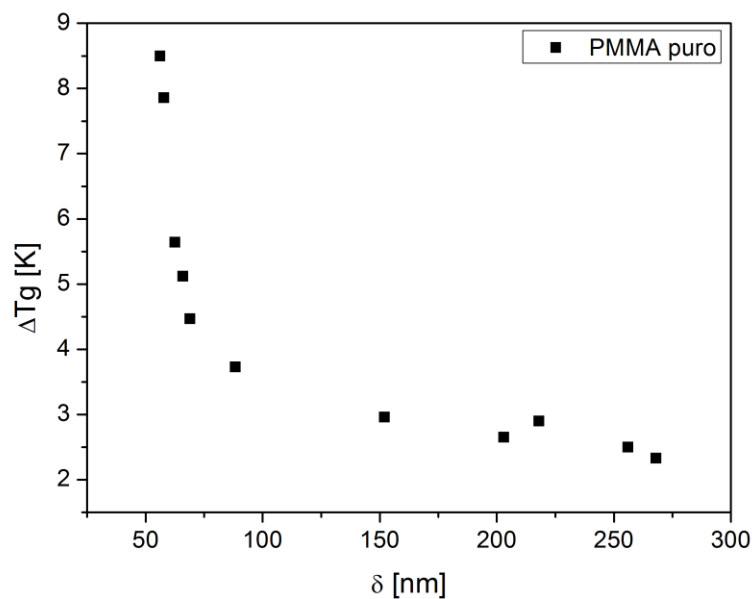


Figura 5.16.- Diferencia de temperatura de transición vítrea en función del espesor de pared (δ).

Como se observa, la temperatura de transición vítrea aumenta de forma abrupta cuando el espesor de las paredes celulares disminuye por debajo de 100 nm, lo que concuerda con las aproximaciones realizadas anteriormente, mostrando la existencia del efecto de confinamiento.

5.6. Bibliografía.

- [1]. J.A. Reglero-Ruiz, M. Dumon, J. Pinto, M.A. Rodriguez-Perez, *Macromolecular Materials and Engineering*, 03/2011; 296(8): 752-759.
- [2]. Y.T. Dhie, K.H. Liu, *Journal of Polymer Research*, 9 (2002) 107-113.
- [3]. R.M. Barrer, J.A. Barrie, J. Slater, *J. Polym. Sci.*, 27, 177 (1958).
- [4]. W. J. Koros, D. R. Paul and A. A. Rocha, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 14, 687 (1976).
- [5]. W. J. Koros and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 16, 1947 (1978).
- [6]. W. R. Vieth, J. M. Howell and J. H. Hsieh, *J. Membrane Sci.*, 1, 177 (1976).
- [7]. A. S. Michaels, W. R. Vieth and J. A. Barrie, *J. Appl. Phys.*, 34, 1 (1963).
- [8]. H. L. Frisch, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 2 (1980).
- [9]. A. R. Berens and G. S. Huvard, in *Supercritical Fluid Science and Technology*, K. P. Johnston and J. M. L. Penninger (eds), ACS Symposium Series 406, American Chemical Society, Washington, DC, 1989, Chap. 14.
- [10]. Y. Kamiya, K. Mizoguchi, Y. Naito and T. Hirose, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 24, 535 (1986).
- [11]. Y. Kamiya, T. Hirose, K. Mizoguchi and Y. Naito, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 24, 1525 (1986).
- [12]. G. K. Fleming and W. J. Koros, *Macromolecules*, 19, 2285 (1986).
- [13]. S. A. Stern and A. H. DeMeringo, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 16, 735 (1978).
- [14]. T.G. Fox, P.J. Flory, *The Glass Temperature and Related Properties of Polystyrene. Influence of Molecular Weight. Journal of Polymer Science*, 1954. 14: p. 315
- [15]. M.K. Mundra, et al., *Fluorescence studies of confinement in polymer films and nanocomposites: Glass transition temperatura, plastic effects and sensitivity to stress relaxation and local polarity. European Physical Journal – Special Topics*, 2007. 141: p. 143-151.
- [16]. W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*, 3rd edition, John Wiley & Sons, 2008.

6. Conclusiones.

En este trabajo, se han analizado y entendido algunos de los mecanismos que tienen lugar durante el proceso de espumado, se ha caracterizado la estructura celular de las muestras fabricadas y se han estudiado algunas propiedades físicas de los materiales obtenidos con el objetivo de ver posibles transiciones debido al cambio de escala en el tamaño de celda.

Los resultados más importantes que se pueden extraer de este estudio serían los siguientes:

- El proceso de espumado en dos etapas o *solid state foaming* ha resultado apropiado para la fabricación de espumas micro y nanocelulares en base polimetilmetacrilato (PMMA).
- El coeficiente de difusión del CO₂ en el PMMA permanece constante con la presión de saturación con valores del orden de 10-30 MPa, mientras que la solubilidad varía de forma potencial según $C = 13.46 \cdot P^{0.24}$.
- Mediante la variación de la presión de saturación se han conseguido obtener espumas cuyo tamaño de celda varía desde el rango micrométrico al rango nanométrico. Este resultado es de una gran relevancia, dado que con la variación de un único parámetro en el proceso de espumado, podemos ser capaces de fabricar espumas con tamaños de celda en dos rangos diferentes y cuyas propiedades (mecánicas, térmicas, eléctricas, etc.) se espera que sean totalmente diferentes. El resultado es compatible con lo predicho por la teoría de nucleación homogénea
- Además de variar el tamaño de la celda, la variación de la presión también condiciona la densidad del material, una mayor presión da lugar a una mayor cantidad de gas disuelta y como consecuencia a una reducción de la densidad
- Las espumas fabricadas se caracterizan por la presencia de una piel sólida. El espesor de dicha piel se ve reducido con la presión de saturación puesto que aumenta la concentración inicial de gas en el polímero. Esto está de acuerdo con lo predicho teóricamente por el modelo de formación de pieles.
- La dureza Shore D del material celular se mantiene constante en el rango nanocelular, mientras que presenta una disminución a medida que aumenta el tamaño de celda.
- Se observa un aumento de la temperatura de transición vítrea a medida que disminuye el tamaño de celda, que puede atribuirse a un posible efecto de confinamiento. El hecho de que aumente la temperatura de transición vítrea podría permitir que el rango térmico de aplicación de estos materiales aumente cuando las celdas son nanocelulares.

Estos resultados han sido obtenidos con muestras de un tamaño significativo y producidas mediante un proceso industrialmente accesible. Como trabajo futuro,

faltaría analizar otras propiedades (mecánicas, térmicas, dieléctricas, etc.) de estas muestras con el fin de ver si lo predicho teóricamente acerca de la mejora en propiedades causada por la reducción de los tamaños de celda se reproduce experimentalmente.

7. Lista de figuras y tablas.

7.1. Lista de figuras.

Figura 2.1.- Sucesivas reducciones del tamaño de celda, desde el material convencional al sub-micrométrico. Los tres materiales, fabricados en el Laboratorio CellMat de la UVa, tienen la misma densidad relativa de 0.5. _____	5
Figura 3.1.- a) Material con estructura regular. b) Material con estructura estocástica. _____	7
Figura 3.2.- a) Estructura celular de celda abierta. b) Estructura celular de celda cerrada. c) Estructura celular de celda parcialmente abierta. _____	7
Figura 3.3.- Comparativa entre valores típicos de la densidad, el módulo de elasticidad, la conductividad térmica y la resistencia a la compresión, correspondientes a metales, polímeros, cerámicas y sólidos celulares con distintas matrices, poliméricas, metálicas y cerámicas _____	9
Figura 3.4.- Esquema del proceso de espumado por disolución de gas. _____	11
Figura 3.5.- Gráfica de desorción (izquierda) y la zona inicial lineal de esta (derecha) para una presión de saturación de 10.5 MPa y temperatura ambiente. _____	12
Figura 3.6.- Esquema representativo de la formación de la piel sólida. _____	15
Figura 4.1.- Microinyectora Babyplast 6/10P. _____	18
Figura 4.2.- Pellets de PMMA (izquierda) y muestras inyectadas (derecha). A las muestras inyectadas se les realiza un orificio en un extremo para evitar roturas internas debido a la presión del gas en el proceso de espumado. _____	19
Figura 4.3.- Autoclave PARR 4681, bomba de control de presión SFT-10 y controlador de temperatura CAL 3300. _____	20
Figura 4.4.- Colocación de las muestras en la rejilla que se introduce en el autoclave. _____	20
Figura 4.5.- Muestras espumadas en el interior del baño termostático (izquierda) y recipiente con control de temperatura del baño termostático (derecha). _____	21
Figura 4.6.- Imagen comparativa de las muestras sin espumar (izquierda) y las muestras espumadas a una presión de 22.75 MPa y temperatura ambiente (derecha) _____	21
Figura 4.7.- Esquema del equipo de radioscopia. _____	24
Figura 4.8.- Imagen de radioscopia de una muestra obtenida con una presión de saturación de 22.75 MPa y a temperatura ambiente. La zona delimitada por el rectángulo rojo es la utilizada para obtener el perfil de densidad. En la dirección Y se encuentra el espesor y en la X la anchura de la muestra. _____	25
Figura 4.9.- Perfil de densidad de una muestra espumada a una presión de saturación de 22.75 MPa y a temperatura ambiente. _____	25
Figura 4.10.- Esquema del cálculo del ratio de anisotropía entre la dirección del espesor, y, y la dirección de la anchura, x. Esta muestra corresponde con una presión de saturación de 13.5 MPa y temperatura ambiente. El ratio de anisotropía de la celda marcada es 2. _____	27
Figura 4.11.- Espesor de pared celular. Microscopía SEM de la muestra obtenida con una presión de 26 MPa y a temperatura ambiente. _____	28
Figura 5.1.- Variación de la solubilidad en función de la presión de saturación ajustada a una ecuación de la forma $C_0 = a \cdot x^b$. _____	30

Figura 5.2.- Variación de la densidad en función de la presión de saturación.	32
Figura 5.3.- Perfiles de densidad pertenecientes a los ensayos realizados a una presión de saturación de a) 13.5 MPa b) 18.7 MPa c) 22.75 MPa d) 26 MPa e) 30 MPa	33
Figura 5.4.- Comparación entre las densidades medidas mediante el Método de Arquímedes y mediante los Perfiles de Densidad.	34
Figura 5.5.- Comparación del espesor de piel a diferentes presiones de saturación.	35
Figura 5.6.- Esquema de los planos analizados en el análisis de la estructura celular donde E representa el espesor de la muestra.	36
Figura 5.7.- Micrografías SEM de las muestras: a) 13.5 MPa, b) 15.5 MPa, c) 22.75 MPa, d) 26 MPa, e) 30 MPa, f) 31 MPa en la dirección de inyección (H).	36
Figura 5.8.- Micrografías SEM de las muestras: a) 13.5 MPa, b) 15.5 MPa, c) 22.75 MPa, d) 26 MPa, e) 30 MPa, f) 31 MPa en la dirección transversal a la de inyección (V).	37
Figura 5.9.- Variación del tamaño de celda en función de la presión de saturación para el plano xy.	38
Figura 5.10.- Barrera de la energía libre de Gibbs para la nucleación homogénea con $\gamma_{sp} = 0.034$ J/m ²	39
Figura 5.11.- Variación de la dureza Shore D con el tamaño de celda.	40
Figura 5.12.- Variación de la dureza Shore D relativa con el tamaño de celda.	41
Figura 5.13.- Temperatura de transición vítrea para el material sólido de PMMA, una muestra microcelular saturada a 10.5 MPa y una muestra nanocelular saturada a 31 MPa.	41
Figura 5.14.- Esquema de la cadena de PMMA donde Θ es el ángulo y d es la distancia de enlace C-C.	42
Figura 5.15.- Micrografía SEM mostrando el tamaño de la pared celular de una muestra espumada a una presión de 31 MPa y a temperatura ambiente.	42
Figura 5.16.- Diferencia de temperatura de transición vítrea en función del espesor de pared (δ).	43

7.2. Lista de tablas.

Tabla 5.1.- Valor del coeficiente de difusión para cada una de las presiones de saturación.	31
Tabla 5.2.- Densidad de la zona interior de las muestras obtenida mediante el análisis del perfil de densidad.	34
Tabla 5.3.- Espesor de piel para cada una de las presiones de saturación.	35
Tabla 5.4.- Comparación del tamaño promedio de celda en el plano xy (Φ_{xy}) y en el yz (Φ_{yz}).	37
Tabla 5.5.- Tamaño de celda promedio (Φ), densidad celular de nucleación (N_0) y ratio de anisotropía (y/x) para cada una de las espumas fabricadas.	39